ENCYCLOPÉDIE
CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. **ARSON** et **AUDOUIN**, ing. en chef des travaux chim. à la Compagnie parisienne du gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILHET, ing. dir. de la maison Christofle; M. **BOURGEOIS**, répétiteur à l'École polytechnique
BOURGOIN, professeur à l'École de pharm.; **BOUTAN**, ingénieur des Mines
BRESSON, ancien directeur des mines et usines de la Société autrichienne des chemins de fer de l'État
CAMUS, directeur de la Compagnie du gaz; **AD. CARNOT**, directeur des études de l'École des mines;
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; **CLÈVE**, profess. à l'Université d'Upsal; **CUMENGE**, ingén. en chef des mines
CURIE (J.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier; **DEBIZE**, ingénieur en chef des manuf. de l'État
DEBRAY, membre de l'Institut; **DECAUX**, directeur des teintures des manuf. de l'État; **DEHÉRAIN**, prof. au Muséum
DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Caen; *DUBREUIL*, président de la chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX prof. à l'Instit. agronom.; **DUPRÉ**, s.-dir. du labor. municipal; **DUQUESNAY**, ing. des manuf. de l'État
EUVERTE, directeur des forges de Terre-Noire; **DE FORCRAND**, docteur ès sciences; **FUCHS**, ing. en chef des Mines
GAUDIN, *ancien élève de l'École polytechnique, prof. de chimie*; **GIRARD**, *directeur du laboratoire municipal*
L. GRUNER, inspecteur général des mines; **GUNTZ**, maître de conférence à la Faculté des sciences de Nancy
HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain
JOANNIS, maître de conférences à la Faculté des sciences de Bordeaux; **JOLY**, maître de conférences à la Sorbonne
JOULIE, pharmacien en chef de l'hospice Dubois; **JUNGFLEISCH**, professeur à l'École de pharmacie
KOLB, administrateur de la Société des manufactures des produits chimiques du Nord
LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; **LEMOINE**, ing. en ch. des ponts et chaussées, examin. à l'École polytechnique
LODIN, ing. des mines; **MALLARD**, prof. à l'École des mines; **MARGOTTET**, prof. à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du conseil d'admin. de la compagnie paris. du gaz
MATHEY, dir. des houillères de Blanzy; **MEUNIER (STANISLAS)**, aide-natur. au Muséum; **MOISSAN**, agrégé à l'Éc. de pharm.
MOUTIER, *examinateur de sortie à l'École polytechnique*
MUNTZ, professeur, directeur des laboratoires à l'Institut agronomique; **NIVOIT**, profess. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, dir. du laboratoire de toxicologie à la préfecture de police
PABST, *chimiste principal au laboratoire municipal*; **PARMENTIER**, *profes. à la Faculté des sciences de Montpellier*
PÉCHINEY, directeur des usines de produits chim. du midi; **PERSOZ** fils, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PORTES**, pharm. en chef de l'hôpital de Lourcine; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie
RIBAN, directeur du laboratoire de la Sorbonne; **ROSWAG**, ingénieur civil des Mines
ROUSSEAU, s.-dir. du laboratoire de chimie de la Sorbonne; **SABATIER**, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse
SARRAU, professeur à l'École polytechnique; **SCHLAGDENHAUFFEN**, prof. à l'École de pharmacie de Nancy
SCHLŒSING, prof. au Conservatoire des arts et métiers; **SOREL**, anc. ingén. des manuf. de l'État
TERREIL, aide-naturaliste au Muséum; **TERQUEM**, professeur à la Faculté de Lille
URBAIN, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures; **VERNEUIL**, professeur de chimie
VIEILLE, ing. des poudres et salpêtres; **VILLIERS**, agrégé à l'École de pharm.; **VINCENT**, prof. à l'École centrale
VIOLLE, *prof. à la Faculté des sciences de Lyon*; **WELDON**, *membre de la Société royale de Londres, etc.*

TOME IV

ANALYSE CHIMIQUE. — METHODES ANALYTIQUES APPLIQUÉES AUX SUBSTANCES AGRICOLES

Par M. A. MÜNTZ

Professeur chargé de la direction des laboratoires à l'Institut agronomique

PARIS
Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER, DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES
49, Quai des Augustins, 49

1888

Droits de traduction et de reproduction réservés

PREFACE

Le recueil des méthodes analytiques appliquées aux substances agricoles qui fait l'objet de ce volume résume l'enseignement donné dans les laboratoires de l'Institut agronomique.

Les procédés, décrits avec des détails qui en permettent l'emploi à des personnes peu initiées, ont été presque tous modifiés en vue de les rendre plus exacts ou d'une exécution plus facile. La forme ingrate de notes données à des élèves leur a été conservée. Aussi ce livre ne contient-il que des considérations touchant à l'application directe des méthodes aux divers produits que l'agriculture met en œuvre. Il peut servir aux débutants pour les mettre au courant des opérations analytiques, mais en même temps il sera utile aux chimistes de profession, qui y trouveront réunis les procédés qui, dans l'état actuel de nos connaissances, conduisent aux meilleurs résultats.

PREMIÈRE PARTIE

ENGRAIS

CHAPITRE PREMIER

DOSAGE DE LA CHAUX ET DE LA MAGNÉSIE

§ 1. — ANALYSE D'UN PLATRE DESTINÉ A L'AGRICULTURE.

Le plâtre est fréquemment employé comme amendement; il est tantôt à l'état cuit, tantôt à l'état cru; dans le premier cas il est plus riche et plus pulvérulent.

1° *Dosage de l'eau.* — On met 2 grammes de matière pulvérisée dans un creuset de platine, on chauffe en ayant soin de ne pas dépasser la température du rouge sombre; la perte de poids donne l'eau contenue dans la matière.

2° *Dosage des matières sableuses et argileuses.* — 1 gramme de matière finement pulvérisée est introduit dans un ballon à fond plat, d'environ 200 centimètres cubes, avec 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 50 centimètres cubes d'eau, on fait bouillir pendant 20 minutes, en agitant de temps en temps, puis on transvase dans une capsule à fond plat et on lave le ballon avec de l'eau bouillante, aiguisée d'acide chlorhydrique, de manière à faire tomber dans la capsule toutes les parties terreuses; on évapore à sec, en ayant soin de ne pas dépasser la température de 100°; on reprend par 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 50 centimètres cubes d'eau, qu'on fait agir à chaud pendant 20 minutes, puis on décante sur un petit filtre plat; on lave 5 ou 6 fois avec de l'eau bouillante additionnée d'acide chlorhydrique, la capsule et le filtre et on conserve la liqueur filtrée. Il faut avoir bien soin de dissoudre tout le sulfate de chaux en prolongeant le chauffage avec l'eau acidulée. L'entonnoir est porté à l'étuve et, après dessiccation, le

filtre est introduit dans un creuset de platine, dans lequel il est incinéré. On obtient ainsi le poids des matières terreuses.

3° *Dosage du sulfate de chaux réel.* — La liqueur filtrée est évaporée au volume de 20 centimètres cubes, puis additionnée de 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et de 50 centimètres cubes d'alcool. On laisse déposer, pendant quelques heures; le sulfate de chaux qui s'est précipité est recueilli sur un filtre plat et lavé par un mélange d'une partie d'eau et de 2 parties d'alcool, aussi longtemps que les liqueurs qui passent ont une réaction acide. On dessèche à l'étuve; on détache la matière du filtre, qu'on incinère d'abord dans un creuset de platine. L'incinération du filtre terminée on arrose les cendres de deux ou trois gouttes d'acide azotique et d'une goutte d'acide sulfurique. Cette opération a pour but de transformer en sulfate le sulfure qui eut pu se former. On ajoute alors le sulfate de chaux et on chauffe pendant 10 minutes au rouge sombre. On pèse rapidement et on a ainsi le sulfate de chaux contenu dans 1 gramme de matière.

4° *Dosage de l'acide sulfurique.* — On peut encore doser le sulfate de chaux réel contenu dans le plâtre en précipitant l'acide sulfurique qu'il contient, à l'état de sulfate de baryte; pour cela on opère la dissolution du plâtre avec les précautions qui viennent d'être indiquées et, dans la liqueur acide qu'on porte à l'ébullition dans un ballon, on verse jusqu'à cessation de précipité, une solution de chlorure de baryum. On continue l'ébullition pendant 2 ou 3 minutes et on verse le précipité sur un filtre préalablement mouillé; on lave le ballon et le filtre avec de l'eau légèrement acidulée d'acide chlorhydrique et on sèche. Le précipité est soigneusement détaché du filtre, on le recueille sur une feuille de papier noir glacé; on incinère le filtre dans un creuset de platine; on y ajoute après refroidissement 2 gouttes d'acide azotique et 1 goutte d'acide sulfurique destiné à se transformer en sulfate de baryte, la petite quantité qui eût pu, sous l'influence du charbon, se transformer en sulfure de baryum. On ajoute ensuite le précipité dans le creuset; on calcine pendant quelques minutes au rouge et on pèse. Le poids obtenu, multiplié par 0,343 donne la quantité d'acide sulfurique.

§ 2. — DOSAGE APPROXIMATIF DE LA CHAUX DANS UNE MARNE.

La marne, fréquemment employée comme amendement, doit ses qualités au carbonate de chaux qu'elle renferme. C'est là l'élément principal qu'il faut y doser. On peut dans ce but, lorsqu'on n'a pas besoin d'une grande précision, se borner à apprécier le calcaire par l'acide carbonique que dégage la marne, lorsqu'on la traite par un acide. Voici comment on opère: Dans un petit ballon mince B (fig. 1) on introduit 3 grammes de marne en poudre, puis on y adapte un bouchon portant une ampoule remplie d'acide azotique, qui se trouve maintenu par un bouchon L; il porte en outre un tube T rempli de ponce imbibée d'acide sulfurique. On pèse l'appareil ainsi monté, puis enlevant le bouchon L, on laisse tomber peu à peu l'acide azotique dans le ballon, et on replace le bouchon L. L'acide carbonique se

ENCYCLOPÉDIE

CHIMIQUE

TOME IV

ANALYSE CHIMIQUE

dégage par le tube T et cède à l'acide sulfurique l'eau qu'il entraînait. Lorsque toute effervescence a cessé, on aspire lentement avec la bouche de l'air par le tube T, en enlevant le bouchon L. Tout l'acide carbonique se trouve ainsi éliminé; en portant de nouveau l'appareil sur la balance, on constate une diminution de poids due au départ de l'acide carbonique et qui, multipliée par 2,27, donne le carbonate de chaux contenu dans les 5 grammes de marne. Cette méthode est loin

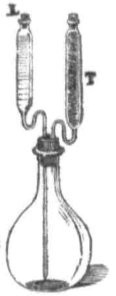


Fig. 1.

d'être précise ; il vaut mieux doser l'acide carbonique, d'une manière beaucoup plus exacte, avec l'appareil de M. Schlœsing décrit plus loin, en employant 1gr de marne.

§ 3. — DOSAGE DE LA CHAUX DANS UN CALCAIRE. — PIERRE A CHAUX TANGUES, MERLS, FALUNS, ETC.

Ces diverses substances sont employées comme amendements calcaires, principalement dans les sols granitiques ou siliceux. On se contente ordinairement d'y doser la chaux.

On pèse 1 gramme de la matière préalablement réduite en poudre, et on l'introduit dans un ballon à fond plat, de 250 centimètres cubes de capacité ; on y ajoute 8 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 10 centimètres cubes d'eau; on chauffe au bain de sable pendant 10 minutes, puis on verse le contenu du ballon dans une capsule à fond plat ; on lave le ballon 3 fois, chaque fois avec 10 centimètres cubes d'eau distillée et on rajoute les liqueurs dans la capsule. On évapore au bain de sable et on retire la capsule dès qu'il ne se produit plus de vapeurs. Il importe de ne pas dépasser la température de 100 degrés, chaque fois qu'on sépare la silice par ce moyen; car à une température plus élevée elle pourrait réagir sur les sels dont elle déplacerait l'acide, pour former à nouveau un silicate. On reprend alors par 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 15 centimètres cubes d'eau et on filtre sur un petit filtre à plis. On lave la capsule 4 fois, chaque fois avec 10 centimètres cubes d'eau distillée, on rajoute à mesure ces eaux de lavage sur le filtre, en ayant soin de laisser écouler complètement le liquide qui s'y trouve avant d'en ajouter de nouveau. Finalement on lave le filtre 2 fois, chaque fois avec 10 centimètres cubes d'eau en ayant soin de la faire tomber, goutte à goutte, sur tout le pourtour supé-

rieur du filtre. On sature alors l'acide par de l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'une goutte de liqueur, placée sur un papier de tournesol rouge, le fasse virer au bleu. On ajoute 15 centimètres cubes d'acide acétique et, dès que la liqueur s'est éclaircie, 15 centimètres cubes d'une solution, saturée à froid, d'oxalate d'ammoniaque.

On laisse le précipité se déposer pendant quelques heures dans un endroit un peu chaud ; puis, après s'être assuré qu'une nouvelle addition d'oxalate d'ammoniaque ne produit plus de précipité dans la liqueur claire, on décante sur un petit filtre plat en papier Berzelius ; on fait tomber la matière sur le filtre au moyen d'eau chaude, en ayant soin de détacher, avec une barbe de plume, la matière adhérente ; on lave la matière qui est sur le filtre trois ou quatre fois avec de petites quantités d'eau chaude, de manière à faire tomber le précipité dans le fond du filtre ; on arrête le lavage lorsque la liqueur qui passe ne rougit plus le papier bleu de tournesol.

On porte alors l'entonnoir à l'étuve, et lorsque le précipité est sec on le détache avec précaution et on le fait tomber sur une petite feuille de papier noir glacé ; le filtre est introduit dans un creuset de platine recouvert d'un couvercle ; on chauffe avec beaucoup de précaution sur un bec de gaz et, au bout d'un certain temps, on enlève le couvercle du creuset et on continue à chauffer pour achever l'incinération du filtre.

Quand tout le charbon a disparu, on retire le creuset du feu et on y introduit la matière recueillie sur le papier, on chauffe pendant 10 minutes au rouge, puis, après avoir laissé refroidir de nouveau, on rajoute 1 ou 2 décigrammes de carbonate d'ammoniaque pulvérisé. Cette addition a pour but de retransformer en carbonate de chaux la petite quantité de ce corps qui, par le fait de la calcination, aurait pu revenir à l'état de chaux vive. On mélange le tout avec un fil de platine, on couvre le creuset, et on chauffe d'abord à une température peu élevée, puis au rouge sombre pendant 10 minutes ; on pèse immédiatement après le refroidissement et on obtient la chaux à l'état de carbonate.

Si l'on dispose d'une source de chaleur assez intense, telle que le four de M. Schlœsing ou celui de MM. Leclerc et Forquignon, il vaut mieux chauffer la matière au blanc pendant 5 minutes, on obtient alors la chaux à l'état de chaux vive. Nous décrirons plus loin, à propos de l'analyse des silicates, les procédés de chauffage employés par M. Schlœsing.

§ 4. — DOSAGE DE LA CHAUX LIBRE DANS UNE CHAUX DESTINÉE AU CHAULAGE.

La chaux à l'état libre agit plus efficacement sur certains sols que le carbonate de chaux. Il faut donc pouvoir apprécier la quantité de chaux réellement plus active contenue dans la pierre à chaux cuite qu'on emploie.

On prend 5 grammes de matière, qu'on a rapidement réduite en poudre fine. On les introduit dans un flacon de 1/2 litre, on y ajoute 300 centimètres cubes d'une solution de nitrate d'ammoniaque à 5 pour 100, qu'on a fait au préalable bouillir pendant 10 minutes, afin d'éliminer l'acide carbonique qu'elle pouvait contenir ; la liqueur étant introduite dans le flacon, on ferme avec un bouchon de liège et on

agite fortement pendant 5 minutes ; on laisse le contact se prolonger pendant 2 ou 3 heures ; au bout de ce temps on agite de nouveau et on laisse la liqueur se clarifier par le dépôt. Dans cette liqueur la chaux libre a déplacé l'ammoniaque et est entrée en solution à l'état de nitrate ; lorsqu'elle est devenue suffisamment claire, on en décante avec un siphon la moitié, soit 150 centimètres cubes, qu'on traite par 5 grammes d'oxalate d'ammoniaque, dissous dans 100 centimètres cubes d'eau chaude ; on laisse déposer dans un endroit chaud pendant 3 ou 4 heures ; on jette sur un filtre, on lave avec de l'eau chaude, on dessèche et on traite l'oxalate ainsi obtenu comme il a été dit au paragraphe 3. La chaux ainsi dosée représente la chaux à l'état libre contenue dans la matière analysée.

§ 5. — DOSAGE DE LA CHAUX ET DE LA MAGNÉSIE DANS UNE DOLOMIE.

Certains calcaires, comme la dolomie, contiennent de la magnésie : il peut y avoir intérêt à y doser la chaux et la magnésie en même temps.

On prend 2 grammes de matière pulvérisée qu'on met dans un ballon à fond plat de 250 centimètres cubes de capacité, on ajoute 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 15 centimètres cubes d'eau ; on fait bouillir pendant un quart d'heure au bain de sable, puis on transvase dans une capsule à fond plat, on lave quatre fois le ballon, chaque fois avec 5 centimètres cubes d'eau, on évapore au bain de sable le contenu de la capsule, on arrête lorsque tout dégagement de vapeurs a cessé, puis on rajoute 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 20 centimètres cubes d'eau, on chauffe pendant quelques minutes, on filtre sur un petit filtre plat, on lave la capsule et le filtre 5 ou 6 fois par de petites quantités d'eau chaude. On a ainsi éliminé la silice. Dans la liqueur filtrée on met assez d'ammoniaque pour obtenir une réaction alcaline au papier rouge de tournesol, puis 10 centimètres cubes d'acide acétique et une solution tiède et concentrée d'oxalate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité ; on laisse déposer à froid pendant quelques heures, on jette sur un filtre, on lave à l'eau tiède et on traite l'oxalate de chaux comme il a été dit au paragraphe 3.

Les liqueurs filtrées d'où la chaux a été séparée sont évaporées à sec, au bain de sable, dans une capsule à fond plat, le résidu est chauffé au rouge sombre pendant 10 minutes ; on élimine ainsi les sels ammoniacaux ; on reprend par 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 20 centimètres cubes d'eau, on transvase dans un verre à précipité de 100 centimètres cubes, en filtrant si c'est nécessaire ; on lave la capsule plusieurs fois avec quelques centimètres cubes d'eau ; puis on ajoute 5 centimètres cubes d'une solution d'acide citrique à 10 pour 100 destiné à maintenir en solution le fer et l'alumine, 20 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée et 10 centimètres cubes d'une solution saturée à froid de phosphate d'ammoniaque. On agite le mélange avec une baguette, en ayant soin de ne pas frotter les parois ; on couvre le vase avec une plaque de verre, on laisse reposer pendant au moins 12 heures.

La magnésie se précipite à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. On verse sur un filtre, en détachant avec une barbe de plume les parties adhérentes au vase

et à l'agitateur ; on lave le vase et le filtre avec de l'eau contenant un tiers de son volume d'*ammoniaque*, jusqu'à ce que toute la matière soit transvasée sur le filtre. On sèche à l'étuve, on détache le précipité, qu'on recueille sur du papier noir glacé ; le filtre est incinéré au rouge dans un creuset de platine, puis on rajoute le précipité et on maintient à la même température pendant 20 minutes. Le poids obtenu, multiplié par 0,361 donne le poids de magnésie contenu dans 2 grammes de matière analysée.

CHAPITRE II

DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

§ 1. — DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE DANS UN PHOSPHATE DE CHAUX NATUREL.

Les phosphates de chaux naturels, dont l'emploi est si fréquent en agriculture, présentent les compositions les plus variées; leur richesse est quelquefois bien inférieure à celle qui leur est attribuée; ils sont souvent fraudés avec des matières inertes. Le plus souvent on les trouve sous la forme pulvérulente. L'acide phosphorique est le seul élément qu'il y ait intérêt à y chercher.

On prend 1 gramme de phosphate finement pulvérisé, on l'introduit dans un ballon à fond plat de 200 centimètres cubes de capacité, avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, et 20 centimètres cubes d'eau; on fait bouillir au bain de sable pendant un quart d'heure; on transvase dans une capsule à fond plat, en lavant plusieurs fois le ballon, sans se préoccuper des matières terreuses qui peuvent y rester, puis on évapore à sec au bain de sable; on reprend par 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 20 centimètres cubes d'eau; on chauffe de nouveau quelques minutes, on filtre sur un petit filtre plat et on lave 5 ou 6 fois, chaque fois avec 5 centimètres cubes d'eau chaude; le volume de la liqueur recueillie ne doit pas dépasser 50 à 60 centimètres cubes. On ajoute à cette liqueur de l'ammoniaque par petites quantités, jusqu'au moment où il se produit un trouble; alors on verse peu à peu une solution d'acide citrique à 25 pour 100, en agitant constamment, jusqu'au moment où le précipité formé s'est redissous. On ajoute de nouveau de l'ammoniaque par petites portions; si la liqueur rendue ainsi ammoniacale ne se trouble plus par ces additions, il y a, dans la liqueur, assez d'acide citrique pour maintenir en solution le fer et l'alumine; si, au contraire, l'addition d'ammoniaque a de nouveau produit un trouble, il faut encore une fois rajouter de l'acide citrique et ainsi, alternativement, de l'ammoniaque et de l'acide citrique, par petites portions, jusqu'au moment où la liqueur, tout en étant ammoniacale, est restée claire; alors on ajoute encore 15 centimètres cubes d'ammoniaque et 15 centimètres cubes d'une solution contenant 10 pour 100 de chlorure de magnésium; on agite, sans frotter les parois du vase avec la baguette; on couvre avec une plaque

de verre, ou bien on place sous une cloche et on laisse reposer pendant 12 heures au moins.

Au bout de ce temps, l'acide phosphorique est entièrement précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien; on recueille ce précipité sur un petit filtre plat, on détache avec une barbe de plume la matière adhérente et on la fait tomber, au moyen d'eau contenant 1/5 de son volume d'ammoniaque, mélange qui sert également pour achever le lavage, qu'il ne faut pas prolonger outre mesure. 50 centimètres cubes d'eau ammoniacale, employés par petites portions, suffisent amplement à ces lavages.

On fait sécher le filtre à l'étuve, on détache la matière, on brûle le filtre au rouge dans un creuset de platine, on rajoute la matière et on maintient le rouge pendant quelques minutes. Le poids de la matière obtenue, formée de pyrophosphate de magnésie, étant multiplié par 0,639, donne l'acide phosphorique contenu dans la matière analysée. Pour calculer cet acide phosphorique en phosphate tribasique de chaux, on le multiplie par 2,18. Il importe de faire remarquer ici, une fois pour toutes, que le phosphate ammoniaco-magnésien contient souvent de petites quantités de magnésie ou de chaux et que, par suite, en opérant, comme nous venons de le dire, on s'expose à doser l'acide phosphorique trop haut. Une bonne précaution est de redissoudre le phosphate ammoniaco-magnésien dans le verre même dans lequel il s'était précipité, après qu'on a séparé par filtration à peu près toutes les eaux mères. On commence à verser sur le filtre égoutté 10 centimètres cubes d'eau contenant 5 pour 100 d'acide azotique, et on continue, avec cette même liqueur, le lavage du filtre, en recueillant dans le vase dans lequel est restée la plus grande partie du phosphate ammoniaco-magnésien; la dissolution étant obtenue, on sursature par l'ammoniaque; on laisse déposer pendant quelques heures, et on recueille ensuite le phosphate ammoniaco-magnésien, débarrassé des impuretés qu'il avait retenues primitivement.

REMARQUES GÉNÉRALES SUR LE DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

Dans la détermination de l'acide phosphorique contenu dans les phosphates naturels et minéraux, on s'expose, en suivant la méthode indiquée par Brassier, à des erreurs en plus provenant des substances entraînées avec le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien. Les substances qui viennent s'ajouter au dosage sont: la silice, la chaux, la magnésie, et quelquefois, le fluorure de magnésium apporté par les phosphates renfermant du spath-fluor. Plusieurs chimistes ont tourné la difficulté, ou bien en titrant l'acide phosphorique par l'urane, ou bien en dissolvant le phosphate ammoniaco-magnésien et le reprécipitant par l'ammoniaque; enfin, on a proposé de se débarrasser de la majeure partie de la chaux, soit au moyen du nitrate de fer, soit au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool. Ces divers procédés ont leurs inconvénients dans la pratique : les uns sont relativement longs, et les autres n'offrent pas toujours la précision désirable. Au contraire, ces causes d'erreurs disparaissent si l'on ajoute, à la liqueur résultant de l'attaque du phosphate par l'acide chlorhydrique, un excès d'acétate de soude pour rendre la liqueur acétique et si l'on précipite la chaux au moyen de l'oxalate d'ammoniaque. L'acide phospho-

rique, le sesquioxyde de fer et l'alumine restent en dissolution, tandis que la silice, la chaux et le fluorure de calcium se précipitent et peuvent être séparés par le filtre avec les matières insolubles.

Pour l'analyse des phosphates, voici la marche suivie par M. Aubin :

Dans un ballon de 200 grammes environ, on attaque 1 gramme du produit pulvérulent par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique maintenu à l'ébullition pendant dix minutes ; ensuite on ajoute 10 centimètres cubes d'une liqueur obtenue en dissolvant à froid de l'acétate de soude cristallisé dans l'acide acétique à 8 degrés B^{é}, jusqu'à saturation ; puis l'on amène le volume à 40 ou 50 centimètres cubes, sans retirer le feu. Lorsque la liqueur est en pleine ébullition, on y projette 2 à 3 grammes d'oxalate d'ammoniaque et l'on cesse de chauffer au bout de quelques minutes. La liqueur s'éclaircit rapidement, elle est décantée sur un filtre et le résidu insoluble est lavé à plusieurs reprises. Après refroidissement, on rend la liqueur ammoniacale en y versant de l'ammoniaque et 20 centimètres cubes d'une solution de citrate d'ammoniaque pour maintenir en dissolution le fer et l'alumine.

Pour précipiter l'acide phosphorique, il suffit de verser dans la liqueur le réactif magnésien en excès[1]. Le volume final doit être de 200 centimètres cubes et doit contenir 40 à 50 centimètres cubes d'ammoniaque à 22 degrés ; ces précautions sont nécessaires pour précipiter tout l'acide phosphorique sans cependant entraîner de la magnésie en excès. Le phosphate ammoniaco-magnésien est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau ammoniacale saturée du sel précédent, séché, incinéré et pesé ; le poids obtenu multiplié par 63,963 donne le taux pour 100 de l'acide phosphorique contenu dans la substance analysée.

Dans le tableau ci-dessous sont réunis quelques résultats obtenus comparativement avec la méthode de Brassier et celle qui est exposée plus haut.

	Acide phosphorique dans 100 parties					
		de phosphate				
Méthodes employées.	Poudre d'os incinérée.	précipité.	des Ardennes.		du Lot.	du Gard.
Méthode Brassier. .	41,53	31,16	28,41	15,48	25,21	25,34
Nouveau procédé. .	40,76	30,46	28,03	15,23	25,15	24,76

La présence du fluorure de calcium dans les phosphates ne gêne nullement le dosage, ainsi que le prouvent les résultats présentés ci-dessous :

	Pyrophosphate de magnésie.	Acide phosphorique dans 100 parties de phosphate.
1 gramme de phosphate du Lot a donné.	$0^{gr},387$	24,76
$0^{gr},5$ du même phosphate mélangé à $0^{gr},5$ de fluorine des Vosges finement pulvérisée ont donné.	$0^{gr},193$	24,70

1. Le réactif magnésien se prépare en dissolvant 290 grammes de chlorure de magnésium cristallisé et 150 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque dans une quantité d'eau suffisante pour faire le volume de $1^{lit},5^{cc}$ de cette liqueur précipitant $0^{gr},5$ d'acide phosphorique.

SÉPARATION DE LA CHAUX DANS LE DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

La chaux, lorsqu'elle est en grand excès et que les quantités d'acide phosphorique *à doser sont relativement minimes, apporte un trouble dans le dosage de l'acide* phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, et le rend parfois impossible.

Supposons dans le cas ordinaire la matière traitée par l'acide chlorhydrique. On neutralise par l'ammoniaque; le fer, l'alumine, le phosphate de chaux se précipitent; on redissout par l'acide citrique, et on continue ce traitement successif par l'ammo*niaque et l'acide citrique, jusqu'à ce que l'addition d'une nouvelle quantité* d'ammoniaque ne détermine plus de précipité dans la liqueur. Alors on ajoute le chlorure de magnésium. Si la chaux n'est pas en trop grande quantité, au bout de 12 heures on a un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien cristallin et très pur; mais si la chaux est en excès, quoique préalablement dissoute dans le citrate, *elle s'en sépare souvent et donne un précipité de citrate de chaux en poudre cristalline qui parfois est extrêmement abondant.* Le dosage dans ces conditions est absolument inexact; il faut séparer la chaux. On peut employer le procédé décrit au paragraphe précédent; mais il est un autre procédé que nous allons décrire et qui permet de séparer la chaux en totalité, sans introduire un nouvel acide organique tel que l'acide oxalique.

La *dissolution chlorhydrique est évaporée à un petit volume,* 25 ou 30 centimètres cubes; on la laisse refroidir; on y verse d'abord de l'acide sulfurique dilué en faible excès, de façon à transformer la chaux en sulfate; puis 50 ou 60 centimètres cubes d'alcool à 92 degrés, qui précipite à l'état insoluble le sulfate de chaux. On agite et on laisse déposer quelque temps; on filtre sur un petit filtre, on lave le précipité avec un mélange d'une partie d'eau et de 2 parties d'alcool, avec 2 ou 3 *pour 100 d'acide chlorhydrique. Les liquides réunis sont portés au bain de sable;* on chauffe modérément, de façon à chasser l'alcool, et alors, dans cette liqueur ne contenant plus de chaux, on peut précipiter en toute sécurité le phosphate par les procédés ordinaires.

Lorsqu'on veut doser la chaux, on recueille le précipité de sulfate de chaux, on le sèche et on le calcine en employant les précautions indiquées au paragraphe 1er.

§ 2. — DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE DES PHOSPHATES PAR LA LIQUEUR TITRÉE D'URANE (MÉTHODE DE M. JOULIE).

Dans les opérations qu'on vient de décrire on peut remplacer la calcination et la pesée du précipité, par l'emploi d'une liqueur titrée d'urane; on opère comme il a été dit au paragraphe *précédent, en s'arrêtant au moment où le précipité est lavé à* l'eau ammoniacale; une partie du précipité se trouve sur le filtre, une autre a pu rester dans le vase. On verse alors sur le filtre, goutte à goutte, au moyen d'un tube effilé, une dissolution d'acide azotique au dixième; on reçoit la liqueur qui passe dans le verre dans lequel on a opéré la précipitation; on continue ce lavage, goutte

à goutte, jusqu'à ce que toute la matière soit dissoute; on finit le lavage avec de l'eau. On amène ce liquide à un volume déterminé dont on prend une fraction telle qu'elle représente une quantité d'acide phosphorique peu éloignée de 50 milligrammes et dont on amène le volume à 25 ou 30 centimètres cubes. On ajoute alors dans le liquide obtenu, goutte à goutte, de l'ammoniaque au dixième, en agitant constamment, jusqu'au moment où un léger trouble persiste dans la liqueur, puis on redissout le trouble formé, au moyen de quelques gouttes d'acide nitrique au $\frac{1}{10}$; on ajoute 5 centimètres cubes de dissolution d'acétate de soude; on transvase le tout dans un verre de Bohême de 150 centimètres cubes de capacité; on lave 3 ou 4 fois avec quelques centimètres cubes d'eau chaude chaque fois; on amène le volume à peu près à 60 centimètres cubes et on chauffe au bain de sable; puis on retire du feu, on complète le volume à 75 centimètres cubes avec de l'eau chaude. D'un autre côté, on prépare une solution de ferrocyanure de potassium en dissolvant, au moment même de l'emploi, 1 gramme de ferrocyanure dans 10 centimètres cubes d'eau.

Dans la solution chaude de phosphate, on verse peu à peu, à l'aide d'une burette graduée, la solution titrée de nitrate d'urane, de temps en temps, on prend une goutte de liqueur à l'aide d'un agitateur et on la dépose sur une assiette bien sèche, légèrement graissée avec du suif, puis à l'aide d'un autre agitateur, on ajoute à cette goutte une goutte de la solution de ferrocyanure, et on s'arrête au moment où les 2 gouttes en se réunissant, commencent à produire une coloration brun-marron. Cette coloration indique que tout l'acide phosphorique est saturé et qu'il existe un léger excès de liqueur d'urane.

Avec de l'habitude on saisit facilement l'apparition de la couleur brune; on s'arrête aussitôt que celle-ci commence à se produire.

Titre de la liqueur d'urane. — Il faut déterminer, sur la liqueur d'urane, quelle est la quantité de cette liqueur qui correspond à une quantité donnée d'acide phosphorique. On verse dans le verre de Bohême 20 centimètres cubes d'une dissolution titrée de phosphate d'ammoniaque, correspondant à 40 milligrammes d'acide phosphorique réel, on ajoute 5 centimètres cubes de la dissolution d'acétate de soude et de l'eau, de manière à former un volume de 75 centimètres cubes; on chauffe comme précédemment, on fait tomber peu à peu la solution d'urane au moyen d'une burette graduée et on s'arrête au moment où l'essai par le ferrocyanure dénote, par la production d'une coloration brune, la saturation complète de l'acide phosphorique. On trouve ainsi le nombre de centimètres cubes de liqueur d'urane, qui correspondent à 40 milligrammes d'acide phosphorique.

Correction. — Pour que la coloration brune, indice de la réaction, se produise, il faut que la liqueur essayée contienne un léger excès d'urane; il faut déterminer cet excès et le retrancher du résultat de chaque opération exécutée. Dans ce but on chauffe 60 centimètres cubes d'eau pure, auxquels on ajoute 5 centimètres cubes de la dissolution d'acétate de soude; on y verse la solution d'acétate d'urane, goutte à goutte, en essayant après chaque goutte si la coloration par le ferrocyanure s'y manifeste. On obtient ainsi un volume de liqueur d'urane qu'on retranche du volume obtenu dans chaque essai.

PRÉPARATION DES LIQUEURS.

1° *Solution titrée d'urane.* — 40 grammes de nitrate d'urane cristallisé sont dissous dans 600 à 700 centimètres cubes d'eau, additionnés d'un peu d'ammoniaque étendue jusqu'à persistance d'un trouble sensible qu'on redissout par quelques gouttes d'acide acétique concentré, on amène à 1 litre avec de l'eau; on laisse déposer la liqueur pendant plusieurs jours avant de s'en servir.

2° *Solution d'acétate de soude.* — On dissout 100 grammes d'acétate de soude pur dans de l'eau, on y ajoute 50 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, et on amène le volume à 1 litre.

3° *Solution titrée de phosphate d'ammoniaque.* — 5gr,087 de phosphate acide d'ammoniaque, préalablement purifié par cristallisation, sont dissous dans de l'eau et le volume total est amené à 1 litre; 20 centimètres cubes de cette liqueur représentent 0gr,040 d'acide phosphorique.

§ 3. — DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE DANS UN GUANO.

Les guanos doivent surtout leur valeur à l'azote, mais il y en a dans lesquels celle de l'acide phosphorique prédomine. Dans tous les cas le dosage de l'acide phosphorique doit se faire dans tous les guanos..

On prend 2 grammes de matière, on les mélange dans une capsule de porcelaine, à fond rond, avec un demi-gramme de chaux éteinte, pour empêcher la réduction éventuelle du phosphate acide par la matière organique, réduction qui entraînerait des pertes de phosphore. Le tout étant imbibé d'une dizaine de gouttes d'eau, on sèche au bain de sable et on chauffe la matière au rouge, sur un bec de gaz ou à la mouffle, pendant 20 minutes; on détache la matière et on la fait tomber dans un ballon à fond plat, de 200 centimètres cubes; on verse dans la capsule, en 2 fois, 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, puis on la lave avec 10 centimètres cubes d'eau qu'on rajoute dans le ballon; on fait bouillir au bain de sable pendant un quart d'heure. On verse dans une capsule à fond plat, en lavant le ballon 4 ou 5 fois avec de petites quantités d'eau; on évapore à sec, on reprend par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 10 centimètres cubes d'eau; on fait chauffer au bain de sable pendant quelques minutes, on filtre, on lave la capsule et le filtre avec de très petites quantités d'eau chaude, jusqu'à ce que la réaction de la liqueur ne soit plus acide, mais de manière à ne pas dépasser le volume de 80 ou 100 centimètres cubes pour la totalité de la liqueur; on traite alors par l'ammoniaque, l'acide citrique et le chlorure de magnésium comme il a été dit au paragraphe 1.

§ 4. — ANALYSE COMPLÈTE D'UN PHOSPHATE NATUREL

Lorsqu'il s'agit de transformer un phosphate naturel en superphosphate, il est

nécessaire de connaître au préalable sa composition pour mettre la quantité d'acide sulfurique voulue.

1° *Dosage de la chaux.* — La proportion de carbonate de chaux est la plus importante à connaître; car elle est une cause d'immobilisation de l'acide sulfurique. Cette chaux qui se trouve à l'état de carbonate peut être dosée de différentes manières :

1° On peut doser la chaux totale, en employant le procédé décrit paragraphe 5, *chapitre I; mais en forçant la dose d'acide acétique afin de n'avoir pas de phosphate* de chaux entraîné dans l'oxalate. On retranche alors par le calcul la chaux équivalente à l'*acide phosphorique dosé d'un autre côté;*

2° On peut dissoudre 1 gramme de matière dans l'acide chlorhydrique bouillant et précipiter par un excès d'ammoniaque; le phosphate de chaux se précipite en même temps que l'alumine et le fer et, dans la liqueur filtrée qui contient la chaux préexistant à l'état de carbonate, on précipitera par l'oxalate d'ammoniaque, en opérant le dosage de la chaux comme d'habitude;

Cette méthode cependant peut n'être pas tout à fait exacte, car une petite quantité d'acide phosphorique peut se combiner de préférence avec le fer et l'alumine, le précipité contiendrait ainsi moins de chaux que celle qui équivaudrait à la totalité de l'acide phosphorique.

3° Enfin on peut apprécier la quantité de chaux existant à l'état de carbonate par la mesure de l'acide carbonique; à cet effet on introduit 1 gramme du phosphate à essayer dans le ballon de l'appareil décrit plus loin. On dégage l'acide carbonique et on le mesure en volume.

Ce dernier procédé est plus exact pour apprécier la proportion réelle de chaux existant à l'état de carbonate; les deux méthodes précédentes ne tiennent pas compte de l'existence des fluorures et, en général, des combinaisons calcaires autres que le *phosphate et le carbonate.*

2° *Dosage de la magnésie.* — Il existe *quelquefois de petites quantités de magnésie* dans les phosphates; la détermination en est importante parce que la présence de la magnésie exige dans l'analyse des superphosphate des précautions spéciales.

Ce dosage s'effectue de la manière suivante : 1° le phosphate est dissous par l'acide chlorhydrique comme s'il s'agissait du dosage de l'acide phosphorique, on évapore à sec pour séparer la silice; on reprend par l'acide, on traite par l'ammoniaque, l'acide citrique, seulement on n'ajoute pas de chlorure de magnésium. Dans la solution ammoniacale la magnésie qui a pu exister s'est combinée avec l'acide phosphorique et s'est précipitée sous la forme de phosphate ammoniaco-magnésien qu'on recueille, calcine et pèse.

3° *Dosage du fer et de l'alumine.* — Il est inutile dans ce cas de séparer le fer de l'alumine qui jouent un rôle semblable dans la fabrication des superphosphates.

On opère pour cela sur le liquide d'où l'acide phosphorique a été précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, lors du dosage de l'acide phosphorique; on opère comme il est indiqué au paragraphe 9.

Dosage du sable et de l'argile. — Le résidu insoluble qui reste après le traitement par l'acide chlorhydrique, lorsqu'on a séparé la silice par évaporation, est recueilli sur un filtre, lavé, calciné et pesé. Il représente l'ensemble des substances insolubles, formées surtout de silice et de silicates.

L'acide phosphorique se dose comme nous l'avons indiqué au paragraphe 6.

Recherche qualitative du fluor. — Certains phosphates contiennent du fluor en quantité très appréciable et il peut être utile même au point de vue pratique d'en déterminer la proportion. Voici d'abord le moyen qu'on peut employer pour reconnaître la présence du fluor.

Dans un creuset en platine, on place 3 ou 4 grammes de matière réduite en poudre très fine, qu'on recouvre ensuite d'acide sulfurique concentré. Sur le creuset, on place en guise de couvercle une lame de cristal dont la surface présente un poli parfait. Le creuset est placé sur un bain de sable et chauffé jusqu'à environ 150 degrés. L'acide fluorhydrique qui se dégage dépolit la lame de cristal et accuse ainsi sa présence.

Mais il peut arriver que dans la matière à examiner, il y ait de la silice en quantité telle que le fluor se dégage à l'état de fluorure de silicium, dans ce cas la lame n'est point dépolie, mais une épaisse fumée blanche se produit alors au contact de l'air humide au-dessus du creuset; elle est due au fluorure de silicium qui se décompose en présence de l'eau. Dans l'un ou l'autre cas on peut conclure à la présence du fluor dans le phosphate à examiner.

Dosage du fluor. — Pour procéder au dosage du fluor, dans une roche où le fluorure se trouve dans un état attaquable par les acides, et en particulier dans les phosphates, il convient de recourir au procédé suivant qui donne des résultats extrêmement nets.

1° Le phosphate est réduit au mortier d'agate en poudre très fine; on en prend 10 grammes qu'on traite à froid par de l'acide acétique exempt d'acide minéraux, en laissant digérer plusieurs heures, on décante la liqueur acétique, jusqu'au moment où cet acide qui doit dissoudre le carbonate et le phosphate de chaux n'enlève plus rien à la matière. Le résidu est lavé à l'eau et séché. On le mélange ensuite avec 6 ou 7 fois son poids de silice extrêmement divisée ; on chauffe ce mélange au voisinage du rouge sombre pour enlever toute trace d'eau et de matière organique et on l'introduit encore chaud dans un tube T de forme spéciale (fig. 2). Ce tube communique d'un côté avec des tubes en U, *a* et *a'* dont le premier contient de la ponce imprégnée de potasse et le second de la ponce imprégnée d'acide sulfurique; ces tubes sont destinés à purifier l'air qui sert au balayage. Par l'autre bout le tube T communique avec une ampoule K remplie de ponce imprégnée d'une solution de soude à 10 pour 100 qui est destinée à absorber le fluorure de silicium qui se dégage. Après ce tube, se trouve un tube en U, *b*, rempli de ponce sulfurique destinée à absorber la vapeur d'eau qui peut se dégager de K. Un tube de Mariotte sert d'aspirateur. K et *b* sont pesés au préalable ; leur augmentation de poids représente le fluorure de silicium dégagé. L'appareil étant ainsi disposé; on introduit dans T 25 centimètres cubes d'acide sulfurique pur et monohydraté ; on adapte rapidement et on détermine une aspiration lente à l'aide du tube de Mariotte.

Sous l'influence de l'acide sulfurique, l'acide fluorhydrique est dégagé et, rencontrant en abondance de la silice très divisée, forme du fluorure de silicium qui dans ce milieu absolument sec et dépourvu de matière organique peut se dégager en totalité. *Le fluorure de silicium passe dans le tube à ponce sodée où il est absorbé* à l'état de fluosilicate de soude et de silicate de soude. Cette absorption est complète et a lieu dans la première portion du tube, sans qu'il y ait d'obstruction par la silice qui, combinée à la soude, ne se présente pas sous la forme gélatineuse. Le tube *b* à ponce sulfurique est destiné à absorber les vapeurs d'eau qui se pro-

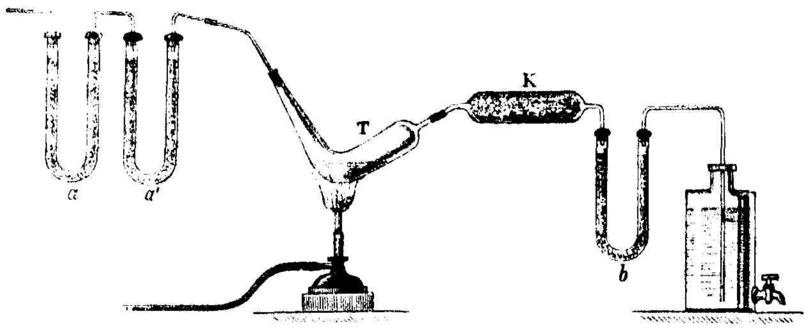


Fig. 2.

duiraient dans le tube K. On chauffe pendant 2 ou 3 heures à une température de 120 degrés, puis on pèse les tubes *b* et K; l'augmentation de poids de ces derniers correspond au fluorure de silicium produit. En multipliant le poids par 0,731, on obtient le poids du fluor, contenu dans les 10 grammes de phosphate sur lesquels on a opéré.

Il est indispensable que dans toute cette opération, aucune trace d'humidité ne puisse intervenir ; il faut également proscrire toute trace de matière organique et éviter de chauffer l'acide sulfurique au-dessus de la température que nous avons indiquée.

Préparation de la silice. — On peut préparer la silice très divisée de différentes manières, l'une d'elles consiste à décomposer par l'eau le fluorure de silicium, à laver et à sécher la silice gélatineuse formée.

L'autre qui nous semble préférable consiste à fondre avec 5 fois son poids de carbonate de soude sec du sable fin; la masse fondue à une température élevée est reprise par l'eau bouillante, après l'avoir rendue limpide par le repos ou la filtration, on l'additionne d'un léger excès d'acide chlorhydrique, et on évapore à sec. On reprend alors par l'eau et on lave jusqu'à élimination complète du chlorure de sodium. On sèche et on conserve dans un flacon bien bouché.

Nous avons trouvé plus simple d'employer la silice retirée des cendres, par exemple de celles du coke, après s'être assurée au préalable par l'examen qualitatif que nous avons décrit plus haut qu'elles ne contiennent aucune trace de fluor. Ces cendres sont passées au tamis de soie et ensuite traitées à l'ébullition par de l'eau et

de l'acide chlorhydrique, on lave alors jusqu'à élimination de tous les produits solubles et on sèche.

§ 5. — DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE SOUS LES TROIS ÉTATS DANS UN SUPERPHOSPHATE DE CHAUX.

Les superphosphates de chaux sont le résultat du traitement d'un phosphate de chaux naturel minéral, ou de la cendre d'os, ou d'os pulvérisé, par de l'acide sulfurique. Dans ce produit l'acide phosphorique peut exister sous 3 états différents : 1° phosphate de chaux qui n'a pas été attaqué par l'acide ; 2° phosphate que l'acide sulfurique a transformé en produit soluble dans l'eau ; 3° phosphate dit rétrogradé qui, ayant subi l'action de l'acide, est revenu peu à peu à l'état insoluble. Ces deux derniers sont en général regardés comme plus facilement assimilables par les végétaux.

1° *Dosage de l'acide phosphorique total.* — On commence à doser l'acide phosphorique total, en employant 1 gramme de matière qu'on attaque dans un ballon et à l'ébullition par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 20 centimètres cubes d'eau. Après un quart d'heure d'ébullition, on transvase dans une capsule à fond plat, on évapore pour éliminer la silice, on reprend par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 10 centimètres cubes d'eau ; on filtre, on lave comme d'habitude, en ayant soin de ne pas dépasser le volume de 80 centimètres cubes, puis on traite par l'ammoniaque, l'acide citrique et le chlorure de magnésium comme il a été dit au paragraphe 6.

Si le produit est un superphosphate d'os ou s'il est mélangé à des matières organiques, on opère d'abord l'incinération avec de la chaux, comme on a fait pour le guano.

2° *Dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'eau.* — On prend 2 grammes de matière, on les broie dans un mortier avec quelques centimètres cubes d'eau, on verse le liquide dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes, on rajoute 5 ou 6 fois de l'eau dans le mortier, en broyant chaque fois la matière solide qu'on y a laissée, puis on fait tomber toute la matière dans le ballon, on lave le mortier et avec les eaux de lavage, on complète le volume de 100 centimètres cubes; on laisse digérer pendant une heure, en agitant fréquemment le ballon bouché avec le doigt ; puis on verse sur un filtre qu'on recouvre d'une plaque de verre, pour empêcher l'évaporation, et on prend 50 centimètres cubes, mesurés exactement, du liquide filtré. On ajoute 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, puis de l'ammoniaque et de petites quantités d'acide citrique; enfin du chlorure de magnésium comme il a été dit plus haut. Le résultat obtenu, calculé en acide phosphorique, donne l'acide phosphorique soluble dans l'eau contenu dans un gramme de matière.

Ce procédé, généralement employé, a l'inconvénient de donner un dosage trop élevé; en effet, l'acide sulfurique en excès ou l'acide phosphorique libre dans le super-

phosphate peuvent réagir à la longue sur le phosphate non attaqué et le rendre soluble. Il est donc préférable d'opérer comme M. Aubin, qui lave rapidement et sans broyer fortement la matière avec de petites quantités d'eau qu'on jette rapidement sur un filtre. Les acides libres sont ainsi enlevés avant d'avoir pu exercer leur action dissolvante sur le phosphate resté insoluble. Le reste de l'opération se termine comme ci-dessus.

3° *Dosage de l'acide phosphorique rétrogradé.* — On met 1 gramme de superphosphate dans un petit mortier de verre, dont on a légèrement graissé le bec avec du suif; on humecte avec quelques gouttes de citrate d'ammoniaque, et on broie la matière, de manière à la réduire à un grand état de division, on rajoute par petites portions du citrate d'ammoniaque, en triturant constamment, jusqu'à ce qu'on en ait mis 40 centimètres cubes, on verse dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes; on rince le mortier avec de l'eau, qu'on rajoute dans le ballon pour compléter le volume de 100 centimètres cubes; on laisse digérer pendant 1 heure en agitant fréquemment; on laisse déposer, on filtre rapidement et on prend 50 centimètres cubes de la liqueur filtrée, dans lesquels on verse 15 centimètres cubes d'ammoniaque et 15 centimètres cubes de chlorure de magnésium; on agite, on laisse déposer pendant au moins 12 heures; on recueille le précipité comme dans les cas précédents. On a ainsi l'acide phosphorique dit assimilable contenu dans $0^{gr},5$ de matière.

Quelques chimistes font digérer pendant 12 heures avec le citrate d'ammoniaque; on obtient ainsi un chiffre un peu plus élevé, parce que le citrate d'ammoniaque dissout à la longue de petites quantités de phosphate naturel.

On ramène par le calcul chacun des trois résultats à 100 de matière et on obtient ainsi trois chiffres : le premier donne l'acide phosphorique total, le deuxième l'acide phosphorique soluble dans l'eau, et le troisième la somme de l'acide phosphorique soluble dans l'eau et de l'acide phosphorique rétrogradé; par de simples soustractions, on peut donc déterminer les proportions de l'acide phosphorique sous les trois états.

Préparation de la liqueur de citrate d'ammoniaque. — On emploie pour la préparation de cette liqueur les proportions indiquées par M. Joulie.

Dans un grand vase à précipité, on dissout 400 grammes d'acide citrique, dans 500 centimètres cubes d'ammoniaque à 22°; la dissolution se fait rapidement, accompagnée d'une élévation de température. On laisse refroidir et on verse alors dans un flacon jaugé de 1 litre qu'on finit de remplir avec de l'ammoniaque.

§ 6. — ANALYSE D'UN SUPERPHOSPHATE EN PRÉSENCE DE LA MAGNÉSIE.

Il arrive souvent que les superphosphates contiennent de la magnésie; dans ce cas, lorsqu'on les traite par le citrate d'ammoniaque, qui contient toujours un excès d'ammoniaque, il arrive qu'une partie de l'acide phosphorique passe à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, qui reste insoluble dans le réactif citrique; dans

ce cas on obtient donc, dans le dosage, moins d'acide phosphorique soluble dans le citrate, qu'on en aurait trouvé en l'absence de magnésie; ce cas se présente très fréquemment; il convient d'y remédier en opérant de la façon suivante :

1 gramme du phosphate à traiter est placé dans le mortier et délayé dans centimètres cubes d'eau; la pâte obtenue est lavée par décantation dans le mortier même avec de très petites quantités d'eau. Le liquide est décanté sur un petit filtre; après cinq ou six lavages, la magnésie, qui se trouvait à l'état de sel soluble dans le superphosphate, se trouve tout entière dans la liqueur, en même temps que l'acide phosphorique soluble dans l'eau. Le petit filtre est placé dans le mortier, avec la matière à traiter et le tout est additionné de 40 centimètres cubes de citrate d'ammoniaque.

On triture et on transvase le tout avec de l'eau dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes, on complète le volume et on laisse digérer une heure, en agitant fréquemment; on filtre et on recueille 50 centimètres cubes de la liqueur filtrée. D'un autre côté, on amène à 40 centimètres cubes le liquide provenant du lavage à l'eau; on en prend 20 centimètres cubes, soit la moitié, qu'on ajoute aux 50 centimètres cubes de la solution citrique. Cette addition n'est à faire que dans le cas où on ne veut pas déterminer séparément l'acide phosphorique soluble dans l'eau et où l'on se borne à doser, en bloc, l'acide phosphorique dit assimilable, c'est-à-dire la somme du soluble dans l'eau et du soluble dans le citrate.

Dans le cas où l'on voudrait doser séparément ces deux formes de l'acide phosphorique, au lieu d'ajouter la solution aqueuse à la solution citrique, on ferait l'analyse de chacune d'elles séparément.

On termine d'ailleurs l'opération de la manière ordinaire, en précipitant l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

§ 7. — DOSAGE DE LA CHAUX ET DE L'ACIDE SULFURIQUE DANS UN SUPERPHOSPHATE.

La chaux existe dans les superphosphates en grande partie à l'état de sulfate. Quand on veut procéder à son dosage, il faut avoir soin de traiter le superphosphate comme s'il s'agissait de son dosage dans le plâtre. Si l'on ne prolongeait pas les lavages à l'eau acidulée et chaude, on risquerait de ne pas dissoudre la totalité de sulfate de chaux et par suite on obtiendrait un résultat trop faible.

La dissolution étant effectuée, on sature l'acide par de l'ammoniaque employée en très léger excès, puis on redissout par l'acide acétique le précipité formé et on ajoute l'oxalate d'ammoniaque. La chaux est recueillie et dosée comme il est dit au paragraphe 3, chapitre I.

Le dosage de l'acide sulfurique s'opère sur un gramme de superphosphate qu'on a traité par l'eau acidulée comme plus haut, de manière à faire entrer tout le plâtre en dissolution; puis dans cette liqueur bouillante on verse un excès de chlorure de baryum. On recueille le sulfate de baryte et on le pèse comme il est dit au paragraphe 1, chapitre I.

§ 8. — DOSAGE DES ACIDES LIBRES DANS LES SUPERPHOSPHATES.

Lorsqu'on traite les superphosphates par l'eau on dissout non seulement les acides qui sont à l'état de liberté, mais encore des sels solubles tels que le phosphate monocalcique, un peu de sulfate de chaux; en remplaçant l'eau par l'alcool, on ne dissout que les acides qui sont en liberté.

On opère sur 4 grammes de superphosphate, qu'on imprègne d'alcool à 90 degrés, sans opérer le broyage; on lave ainsi à plusieurs reprises le superphosphate en le délayant simplement à l'aide d'une baguette dans de l'alcool; on transvase sur un petit filtre plat après avoir laissé déposer des parties solides. C'est seulement lorsque la plus grande partie des acides libres est ainsi éliminée qu'on opère un broyage du résidu dans un mortier, en continuant à laver avec de l'alcool, jusqu'à ce qu'on ait recueilli 200 centimètres cubes de liquide. On divise en deux parties, et on chasse l'alcool par une évaporation lente; dans l'une des parties on dose l'acide sulfurique à l'aide du chlorure de baryum, après avoir acidulé par l'acide chlorhydrique; dans l'autre on dose l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, suivant la méthode ordinaire.

§ 9. — DOSAGE DU FER ET DE L'ALUMINE RÉUNIS DANS UN PHOSPHATE NATUREL OU DANS UN SUPERPHOSPHATE.

Il est souvent important de doser le fer et l'alumine dans un phosphate : d'un côté, parce que les phosphates qui contiennent beaucoup de fer et d'alumine sont plus sujets à la rétrogradation lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique, et par suite se trouvent dans les conditions d'infériorité; et ensuite, parce que la présence de fer et d'alumine dans un phosphate est généralement l'indice de son origine fossile, tandis que l'absence du fer et de l'alumine caractérise les phosphates d'os.

Pour savoir si un superphosphate d'os a été mélangé d'un superphosphate d'origine fossile, on y détermine le fer et l'alumine. Dans le cas où il existe une quantité notable dans le superphosphate examiné, on peut conclure à l'addition d'un phosphate fossile; dans le cas de l'absence du fer et de l'alumine, il y a beaucoup de présomption que le superphosphate d'os n'a pas été mélangé.

Pour doser le fer et l'alumine, on prend le liquide d'où l'acide phosphorique a été précipité par le chlorure de magnésium, on l'évapore à sec, on le calcine pour détruire les sels ammoniacaux et l'on reprend par l'acide chlorhydrique bouillant; cette liqueur est filtrée et additionnée d'un excès d'ammoniaque; le fer et l'alumine se précipitent ensemble, ils sont recueillis sur un filtre, lavés à l'eau bouillante, desséchés, calcinés et pesés.

§ 10. — DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE SOLUBILISÉ DANS LES SUPERPHOSPHATES ET DANS LES ENGRAIS CHIMIQUES. — MÉTHODE APPLIQUÉE PAR M. AUBIN.

Étant donnée la composition des superphosphates, substances pulvérulentes qui

résultent du traitement des phosphates par l'acide sulfurique, la méthode à employer pour la détermination de l'acide phosphorique solubilisé comprend deux opérations : 1° l'épuisement par l'eau ; 2° la dissolution dans le citrate d'ammoniaque. Ces deux opérations sont nécessaires : la première pour dissoudre tous les phosphates acides et surtout le phosphate de magnésie ; la seconde pour tenir compte des phosphates *rétrogradés* qui se forment avec le temps après la fabrication.

Dosage. — Le produit est passé au tamis de 1 millimètre de mailles. On en pèse 1gr,500 que l'on dépose dans un mortier en verre. On ajoute 20 centimètres environ d'eau distillée et l'on délaye légèrement avec le pilon sans broyer. Après une minute de repos on décante sur un filtre sans pli appliqué sur un entonnoir reposant sur un ballon jaugé de 150 centimètres cubes, on renouvelle l'addition d'eau et les décantations 3 ou 4 fois ; puis on broie très finement la matière, on la recueille sur le filtre au moyen de la pissette et l'on continue le lavage jusqu'à parfaire le volume du ballon jaugé. Alors on détache le filtre de l'entonnoir et on le dépose dans le mortier. Le contenu du ballon est versé après agitation dans un verre à pied de forme arrondie. Ici trois cas peuvent se présenter : 1° on se propose seulement de doser l'acide phosphorique soluble dans l'eau ; 2° on désire connaître la somme de l'acide phosphorique soluble dans l'eau et de l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque ; 3° on demande séparément l'acide phosphorique soluble dans l'eau et l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque. Dans le premier cas, il suffit de soutirer, au moyen d'une pipette, 50 centimètres cubes de la liqueur d'épuisement pour laisser dans le verre le liquide contenant l'acide phosphorique soluble dans l'eau provenant d'un gramme de superphosphate. Dans le deuxième cas, on soutire également 50 centimètres cubes de la liqueur d'épuisement par l'eau distillée ; puis on introduit le filtre dans un ballon jaugé de 150 centimètres cubes avec 40 centimètres cubes de citrate d'ammoniaque. On laisse en digestion pendant la nuit et le lendemain matin on amène le volume à 150 centimètres cubes, on agite et l'on filtre sur un ballon jaugé de 100 centimètres cubes. Les 100 centimètres cubes de la liqueur d'épuisement par le citrate d'ammoniaque sont ajoutés aux 100 centimètres cubes restant dans le verre à dosage. Dans le troisième cas, on prélève 50 centimètres cubes de la liqueur provenant de l'épuisement par l'eau pour doser l'acide phosphorique sur 0gr,5 de superphosphate et l'on opère avec les 100 centimètres cubes restant comme dans le deuxième cas pour doser à la fois l'acide phosphorique soluble dans l'eau et dans le citrate d'ammoniaque. Les liqueurs provenant de l'épuisement par l'eau sont additionnées de 20 centimètres cubes de citrate d'ammoniaque pour maintenir le fer, l'alumine et la chaux en dissolution et dans chaque dissolution on ajoute 5 centimètres cubes d'une liqueur magnésienne contenant suffisamment de magnésie pour précipiter 0gr,5 d'acide phosphorique, puis un volume d'ammoniaque égal au tiers du volume total. Dans ces conditions le phosphate ammoniaco-magnésien se précipite entièrement, parce que les liqueurs renferment un excès de magnésie et d'ammoniaque et cependant ce précipité est pur, parce que les liqueurs sont suffisamment volumineuses pour maintenir en dissolution les substances qui auraient une tendance à être entraînées par lui.

En général, on laisse le précipité déposer toute la nuit. Le lendemain on le

recueille sur filtre, on le lave à l'eau ammoniacale saturée de phosphate ammoniaco-magnésien, on le sèche et on l'incinère à la moufle. Les quelques particules de charbon qui n'ont pas été brûlées pendant l'incinération sont détruites par quelques gouttes d'acide nitrique et une seconde calcination. Le poids de pyrophosphate de magnésie obtenu, multiplié par 63,963 donne le taux pour 100 d'acide phosphorique dans le produit analysé. Ce poids doit être multiplié par 2 dans le dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'eau, lorsque la liqueur d'épuisement ne représente que $0^{gr},5$ de superphosphate.

Cette méthode s'applique également aux engrais chimiques composés de superphosphate, d'engrais azotés et de sels potassiques.

L'emploi du citrate d'ammoniaque ne donne jamais que des quantités relatives; en effet l'action de ce réactif ne s'épuise pas immédiatement ; et la solubilisation du phosphate augmente pendant un temps assez long. On obtiendra donc des résultats plus élevés en laissant digérer plus longtemps. On avait d'abord adopté le terme d'une heure de digestion ; dans ces derniers temps, on est arrivé à laisser digérer pendant environ douze heures, soit du jour au lendemain. Au bout de ce temps l'action du citrate est à peu près épuisée, et on obtient, à peu de chose près, le maximum de phosphate soluble au citrate. On peut adopter ce dernier terme qui est entré dans les usages.

Il est souvent difficile de rendre les phosphates tout à fait homogènes, surtout lorsque ceux-ci sont pâteux : il convient alors d'opérer sur de plus grandes quantités de matière. Voici comment il faut procéder dans ce cas.

20 grammes de superphosphate sont jetés dans un mortier et rapidement délayés dans 30 ou 40 centimètres cubes d'eau, mais sans trituration. On décante, sans attendre, sur un filtre taré et on continue à laver rapidement par des additions successives de petites quantités d'eau ; quand ce lavage est terminé, le résidu resté dans le mortier est broyé et transvasé tout entier sur le filtre; toutes les eaux de lavage sont recueillies avec le liquide qui a passé en premier lieu ; on amène le volume total à 1 litre. On prend 50 centimètres cubes de ce liquide qui représente 1 gramme de phosphate primitif. Quant à la matière restée sur le filtre, elle est séchée à une douce chaleur ne dépassant pas 40°; on la pèse alors, on la mélange intimement et on prend une quantité proportionnelle équivalente à 1 gramme de matière primitive, soit le vingtième du poids obtenu. C'est sur cette partie qu'on fait agir le citrate.

§ II. — DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE DANS UN PHOSPHATE PRÉCIPITÉ.

Lorsque l'acide phosphorique a été en solution et qu'il a été précipité par un lait de chaux, il forme un phosphate de chaux bibasique extrêmement divisé et qu'on regarde comme facilement assimilable par les végétaux. Le phosphate ainsi obtenu a la propriété d'être décomposé à l'ébullition par l'oxalate d'ammoniaque, et on a proposé d'employer cette propriété pour le séparer des phosphates naturels; mais cette séparation n'est pas très parfaite, puisque ces derniers peuvent être également attaqués dans une assez forte proportion, par le même réactif; nous conseillons d'employer pour ces phosphates précipités les mêmes procédés que pour les phosphates

rétrogradés, c'est-à-dire de les mettre en contact avec le citrate d'ammoniaque qui en opère la dissolution.

§ 12. — SCORIES DE DÉPHOSPHORATION.

On emploie depuis quelque temps des scories qui proviennent des opérations effectuées dans l'industrie métallurgique, pour enlever le phosphore à la fonte par le procédé de Thomas et Gilchrist. Ces scories contiennent des quantités très variables d'acide phosphorique à un état dont le degré d'assimilabilité n'a pas encore été complètement démontré, mais il semble qu'à l'état pulvérulent elles doivent pouvoir céder leur acide phosphorique aux racines des plantes. Malgré la température élevée à laquelle ces scories ont été soumises, les phosphates qui s'y trouvent sont relativement assez solubles; une certaine quantité même existe à l'état soluble dans le citrate d'ammoniaque.

Les substances qui accompagnent l'acide phosphorique de cette scorie sont la chaux, le fer, existant en grande partie à l'état de protoxyde, en petite quantité à l'état de peroxyde. Il y a souvent aussi des parcelles de fer métallique. On y trouve en outre de la silice, un peu d'acide sulfurique, etc.

L'état de protoxyde dans lequel se trouve le fer semble devoir nécessiter quelques précautions dans l'emploi de ces produits que leur bon marché rendrait d'ailleurs très accessible aux cultivateurs. Ainsi il conviendrait de semer ces engrais à la surface du sol longtemps avant de les enterrer par les façons culturales, afin de permettre au protoxyde de fer de se transformer en peroxyde au contact de l'air.

L'analyse de ce produit peut se faire exactement comme celle d'un phosphate de chaux naturel, à la condition toutefois de transformer tout le fer en sesquioxyde. On commence par dissoudre 1 gramme de matière finement pulvérisée dans l'acide chlorhydrique bouillant, on évapore à sec pour séparer la silice, on reprend de nouveau par l'acide chlorhydrique et puis on ajoute à l'ébullition de l'acide azotique, soit environ 5 centimètres cubes. On fait bouillir jusqu'à disparition des vapeurs rutilantes et on traite ensuite par l'ammoniaque; l'acide citrique et le chlorure de magnésium, comme dans un dosage ordinaire.

Lorsque les quantités d'acide phosphorique sont très faibles, on peut faire ce dosage au moyen du molybdate d'ammoniaque; dans ce but on opère sur 5 décigrammes de matière qu'on dissout encore par l'acide chlorhydrique; après séparation de la silice, on reprend par l'acide azotique, on évapore à sec à 2 ou 3 reprises, toujours avec de l'acide azotique, jusqu'à ce que le chlore soit totalement éliminé. Dans la liqueur azotique, on verse le nitro-molybdate d'ammoniaque, on recueille le précipité avec les précautions ordinaires, on le transforme en phosphate ammoniaco-magnésien et on le pèse à l'état de pyrophosphate de magnésie.

L'attaque préalable par l'acide chlorhydrique est indispensable parce que l'acide azotique peut ne pas dissoudre intégralement les phosphates.

§ 13. — DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE DANS UN ENGRAIS OU UN PHOSPHATE PAR LE MOLYBDATE D'AMMONIAQUE.

La précipitation par le molybdate d'ammoniaque peut être utilisée pour le dosage

des engrais phosphatés en général, elle permet d'éliminer toutes les substances qui entravent le dosage dans le procédé ordinaire.

5 grammes d'engrais phosphaté à analyser sont attaqués, dans un ballon, par 20 centimètres cubes d'eau et 20 centimètres cubes d'acide azotique; on fait bouillir pendant un quart d'heure, puis, après refroidissement, on amène le volume total à 100 centimètres cubes. Lorsqu'on a affaire à un phosphate très riche, on prend 10 centimètres cubes de cette solution correspondant à 0gr,5; pour les engrais moyennement riches en acide phosphorique (10 à 25 pour 100) on prend 20 centimètres cubes de liqueur, correspondant à 1 gramme; enfin pour les engrais ayant moins de 10 pour 100 d'acide phosphorique, on prend 40 centimètres cubes représentant 2 grammes.

Quoi qu'il en soit, le volume est amené à 50 centimètres cubes, après qu'on a ajouté 10 centimètres cubes d'acide azotique et 6 ou 7 grammes de cristaux d'azotate d'ammoniaque. Le liquide est placé dans un vase de Bohême d'au moins 500 centimètres cubes de capacité: on y ajoute 50 centimètres cubes de liqueur molybdique, par chaque décigramme d'acide phosphorique supposé contenu dans la liqueur et on porte le mélange à 90°, au bain marie, pendant une heure; au bout de ce temps on voit, sur une petite quantité de liqueur claire, si une nouvelle addition de molybdate ne détermine pas de précipité. Dans le cas affirmatif, il faudrait ajouter encore 50 centimètres cubes de liqueur molybdique et chauffer de nouveau, pendant une heure au bain marie à 90°. On filtre et on lave au moyen d'une solution contenant 5 pour 100 de nitrate d'ammoniaque et 1 pour 100 d'acide azotique; puis on dissout le précipité dans quelques centimètres cubes d'ammoniaque et on lave le filtre avec de l'eau contenant 50 pour 100 d'ammoniaque, dont on ajoute une quantité totale d'environ 50 centimètres cubes. Dans cette liqueur on verse peu à peu, et en agitant constamment, 10 centimètres cubes du mélange magnésien ci-dessous indiqué par décigramme d'acide phosphorique supposé dans la liqueur. Au bout de quelques heures on recueille, sur un filtre, le phosphate ammoniaco-magnésien formé et on le lave avec de l'eau contenant 30 pour 100 d'ammoniaque. On calcine le précipité et on le pèse à l'état de pyrophosphate.

Préparation du molybdate d'ammoniaque. — 100 grammes d'acide molybdique sont dissous dans 400 grammes d'ammoniaque d'une densité de 0,95. On filtre et on reçoit le liquide, goutte à goutte, dans 1kg,5 d'acide azotique de 1,20 de densité, en agitant constamment. Ce mélange est abandonné pendant quelques jours dans un endroit chaud; il forme un dépôt. Pour l'emploi on décante la partie claire.

Préparation de la liqueur magnésienne. — On fait dissoudre 50 grammes de carbonate de magnésie pur et 100 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque dans 120 centimètres cubes d'acide chlorhydrique additionné de 500 centimètres cubes d'eau; après dissolution, on ajoute 100 centimètres cubes d'ammoniaque à 22° et on complète, avec de l'eau, le volume de 1 litre.

§ 14. — DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE DANS UNE MARNE.

On prend 20 grammes de marne; on les place dans un ballon de 1 litre, avec

50 centimètres cubes d'eau, et on ajoute, par petites portions, de l'acide azotique, en ayant soin de laisser l'effervescence se calmer avant de remettre une nouvelle portion d'acide; on continue jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne produise plus d'effervescence et que la liqueur reste franchement acide. On porte alors à l'ébullition pendant un quart d'heure; on transvase dans une capsule et on évapore à sec à 100°; puis on rajoute dans la capsule 20 centimètres cubes d'eau et 20 centimètres cubes d'acide azotique, on laisse digérer à 100° pendant dix minutes; on filtre, on lave avec de très petites quantités d'eau, de manière à ne pas dépasser le volume de 50 à 60 centimètres cubes. On ajoute dans cette liqueur 20 centimètres cubes de nitro-molybdate d'ammoniaque et on porte rapidement à l'ébullition pendant quelques minutes; on filtre et on lave avec de l'eau contenant 1 pour 100 d'acide azotique.

Le précipité de phosphomolybdate d'ammoniaque est dissous dans la plus petite quantité possible d'ammoniaque; on dose l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien comme il est dit au paragraphe précédent.

Quand le précipité de phosphomolybdate est peu abondant on peut le peser directement, en le recevant dans un petit filtre double dont l'extérieur sert de tare à l'intérieur, sur les deux plateaux d'une balance. On dessèche à une température de 90° environ et on pèse. Le poids de phosphomolybdate multiplié par 0,0438 donne le poids d'acide phosphorique contenu dans la matière analysée.

Mais si l'on veut peser directement le phosphomolybdate, il faut laisser la précipitation se faire lentement et non porter à l'ébullition afin de hâter l'opération.

CHAPITRE III

DOSAGE DE LA POTASSE

§ 1 — DOSAGE DE LA POTASSE DANS UN CHLORURE DE POTASSIUM (PROCÉDÉ DE M. SCHLŒSING).

Le chlorure de potassium est l'engrais potassique le plus communément employé. La potasse est le seul élément qu'il soit utile d'y doser.

On dissout dans de l'eau 50 grammes du chlorure à essayer et on étend la solution à 1 litre; on la rend homogène; à l'aide d'une pipette graduée on prélève 20 centimètres cubes de cette solution qui correspondent à 1 gramme de matière. — On ajoute goutte à goutte une solution saturée de nitrate de baryte, et on s'arrête exactement au moment où une goutte de ce réactif ne produit plus de trouble dans la liqueur; pour bien saisir le moment où il faut s'arrêter, on verse la goutte le long de la paroi du vase en regardant si, à l'endroit du contact des deux liquides, il ne se forme plus de nuage. Si l'on attend quelques instants avant chaque addition de nitrate de baryte, il est facile de saisir le point précis auquel il faut s'arrêter; on précipite ainsi les traces d'acide sulfurique qui se trouvent toujours dans les chlorures.

On verse alors, sans filtrer, dans une capsule à fond plat de 7 millimètres de diamètre, en lavant le vase à deux reprises avec quelques gouttes d'eau, puis on évapore au bain de sable jusqu'à ce que le liquide soit concentré à un petit nombre de centimètres cubes. On ajoute de l'acide nitrique à deux ou trois reprises, en évaporant chaque fois à un petit volume, sans chauffer beaucoup, pour ne pas faire des vapeurs chloro-nitriques. On éliminera ainsi le chlore qui pourrait donner naissance à des projections, pendant la transformation en perchlorate. Pour être assuré de la disparition complète du chlore, on condense les vapeurs sur une plaque de verre; et on ajoute une goutte de nitrate d'argent, qui fait voir si tout le chlore est enlevé. Après la concentration, on ajoute dans la capsule 15 centimètres cubes d'une solution d'acide perchlorique au cinquième; on évapore à sec, au bain de sable, en s'arrêtant lorsque les fumées blanches de l'acide perchlorique mis en excès ont cessé de se produire, puis on arrose la matière avec 1 ou 2 centimètres cubes d'eau pour empêcher la formation de sulfate de potasse qui eût pu se produire par une double décomposition entre le perchlorate de potasse et le sulfate de baryte; on

chasse cette eau par évaporation et on ajoute, dans la capsule refroidie, 10 centimètres cubes d'alcool à 95 degrés, qu'il est bon de saturer au préalable de perchlorate de potasse pur; au moyen d'une petite baguette de verre aplatie à un bout, on écrase toute la masse cristalline, de manière à ce que l'alcool l'imprègne complètement; on laisse reposer et on verse l'alcool de lavage sur un très petit filtre plat, destiné à recueillir les particules solides qui pourraient se trouver entraînées; on remet 15 centimètres cubes d'alcool dans la capsule et on procède de la même manière que précédemment, à 3 ou 4 reprises différentes; puis, comme il pourrait rester encore, dans l'intérieur des cristaux, des sels solubles dans l'alcool et qu'il convient d'enlever, on ajoute sur le résidu salin 5 centimètres cubes d'eau, on chauffe au bain de sable, jusqu'à ce que cette eau soit de nouveau évaporée, et on reprend une dernière fois par quelques centimètres cubes d'alcool; les perchlorates de baryte, de soude, de chaux, etc., ont été enlevés par l'alcool dans lequel ils sont très solubles; il ne reste dans la capsule et sur le filtre qu'un mélange de perchlorate de potasse et d'une petite quantité de sulfate de baryte insoluble; 25 à 30 centimètres cubes d'alcool sont suffisants pour opérer le lavage. Le perchlorate de potasse est soluble dans l'eau bouillante; on met dans la capsule 20 centimètres cubes d'eau, on chauffe presque à l'ébullition, au bain de sable, pendant 5 minutes, en évitant toute projection, et on jette le liquide chaud sur le petit filtre qui a servi aux lavages à l'alcool; les liqueurs sont reçues dans une petite capsule de porcelaine à fond plat, qu'on a tarée préalablement. On remet 5 centimètres cubes d'eau dans la première capsule; on fait bouillir et on rajoute sur le filtre; on répète à 4 ou 5 reprises les lavages à l'eau bouillante, chaque fois avec 5 centimètres cubes d'eau. On a évaporé à mesure le liquide filtré recueilli dans la capsule tarée, afin qu'elle pût contenir toutes les eaux de lavage. Quand l'évaporation est complète, on chauffe à 150° environ pendant 10 minutes. L'augmentation de poids de la capsule, multipliée par 0,3395 donne le poids de potasse contenue dans 1 gramme de sel essayé.

Préparation de l'acide perchlorique (Procédé de M. Schlœsing). — L'acide perchlorique s'obtient par la décomposition du perchlorate d'ammoniaque au moyen de l'eau régale.

Pour se procurer du perchlorate d'ammoniaque pur, on fait agir sur le perchlorate de potasse, l'acide hydrofluosilicique, et l'acide perchlorique mis en liberté est ensuite saturé par l'ammoniaque.

1° Le *perchlorate de potasse* qui sert de point de départ à la préparation de l'acide perchlorique s'obtient par les procédés ordinaires : le chlorate de potasse pur et fondu est placé dans un ballon de verre suspendu au fléau d'une balance; on fait l'équilibre avec des poids et on enlève une somme de poids représentant 7,5 pour 100 du poids de chlorate employé. On chauffe alors progressivement, l'oxygène se dégage et il arrive un moment où l'équilibre se trouve établi, c'est-à-dire où la transformation du chlorate en perchlorate est complète. On agite et on laisse refroidir. On verse dans le ballon de l'eau bouillante qui dissout le mélange de perchlorate et de chlorure de potassium. Si l'on refroidit brusquement, ce dernier restera en solution, tandis que le perchlorate se dépose presque entièrement à l'état de cristaux. Ces cristaux sont placés sur un entonnoir avec un tampon d'amiante et

lavés jusqu'à ce que les eaux d'égouttage, essayées au nitrate d'argent, ne renferment plus de chlorure; on redissout dans la plus petite quantité possible d'eau bouillante et *on agite constamment pendant le refroidissement. Le perchlorate* se dépose à l'état de poudre fine.

2° *Perchlorate d'ammoniaque.* — Le perchlorate ainsi obtenu est introduit dans un flacon avec une quantité à peu près équivalente d'acide hydrofluosilicique; on agite de temps en temps pendant quelques jours; puis on filtre sur une toile pour séparer le fluosilicate de potasse insoluble, de l'acide perchlorique en solution; cette solution est concentrée dans une capsule et ensuite neutralisée par l'ammoniaque. Quand on a employé l'acide hydrofluosilicique *en excès, la silice se précipite*; on la sépare par filtration. Le liquide filtré, concentré, laisse déposer en se refroidissant des cristaux de perchlorate d'ammoniaque qu'on purifie par cristallisations successives.

3° *Acide perchlorique.* — Pour isoler l'acide perchlorique, on se base sur la propriété qu'a l'eau régale de détruire à chaud les composés ammoniacaux. Dans un ballon de verre, on place les cristaux de perchlorate d'ammoniaque et on verse de l'acide chlorhydrique (5 parties) additionné d'acide nitrique (4 parties); on chauffe et on concentre sur un bain de sable: l'acide chlorhydrique est chassé ainsi que la majeure partie de l'acide nitrique: lorsque des fumées blanches commencent à apparaître, on éteint le feu et on obtient, sous forme de liquide sirupeux, l'acide perchlorique qui sert pour les dosages de potasse.

§ 2. — DOSAGE DE LA POTASSE DANS UN ENGRAIS COMPLEXE.

On suppose que cet engrais contient de la matière organique, des sels ammoniacaux, du superphosphate de chaux et un sel de potasse, chlorure ou sulfate; ce cas se présente fréquemment dans la pratique. On en prend 5 grammes, on les mêle intimement dans un mortier avec 2 grammes de chaux hydratée. On verse dans une capsule, on humecte la masse avec quelques gouttes d'eau. On dessèche et on calcine à très basse température sans dépasser le rouge sombre. Dans cette opération les superphosphates reviennent à l'état insoluble, la matière organique est carbonisée et les sels *ammoniacaux sont éliminés*; *on reprend la matière par de très* petites quantités d'eau bouillante, on filtre, on lave à l'eau bouillante en s'arrangeant de manière à n'avoir pas plus de 80 centimètres cubes de liqueur environ.

Dans cette liqueur on ajoute, par petites portions, aussi longtemps qu'il se forme un nouveau précipité, de l'eau de baryte, dont on évite de mettre un excès considérable. On filtre, on lave le précipité à plusieurs reprises avec de l'eau tiède et on sépare, dans la liqueur filtrée, l'excès de baryte introduit, au moyen d'une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque, en évitant également de mettre un grand excès de cette dernière solution; on porte à l'ébullition et on filtre de nouveau, on lave et on évapore à sec, puis on traite à plusieurs reprises par de l'acide nitrique additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, en évaporant chaque fois à sec et on termine l'opération comme il a été dit au paragraphe précédent. L'addition

d'acide chlorhydrique a pour but de produire de l'eau régale qui détruit les sels ammoniacaux. — Le résultat obtenu correspond à 5 grammes de matière employée. Quand l'engrais est très riche en potasse, par exemple, quand il en contient plus de 10 pour 100, il ne faut opérer que sur deux grammes de matière.

§ 3. — DOSAGE DE LA POTASSE DANS LES ENGRAIS, PAR LA MÉTHODE DE M. SCHLŒSING TELLE QU'ELLE EST EMPLOYÉE PAR M. AUBIN.

La potasse peut se présenter sous deux formes dans les engrais : 1° à l'état de sels de potasse solubles dans l'eau; 2° retenue dans des matières organiques. Pour le dosage, il est nécessaire de ramener le deuxième cas au premier en incinérant la substance, traitant les cendres par l'acide nitrique, évaporant à sec, reprenant par l'eau distillée et amenant à un volume déterminé après filtration.

On fait avec le sel une dissolution à 10 pour 100 et l'on prend pour l'analyse 10 centimètres cubes de la liqueur, représentant 1 gramme du produit. Le liquide est introduit dans un ballon de 150 centimètres cubes environ et est porté à l'ébullition après avoir été acidifié par 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique. On y laisse tomber goutte à goutte une liqueur barytique contenant 280 grammes de chlorure de baryum par litre et dont 5 centimètres cubes précipitent tout l'acide sulfurique de 1 gramme de sulfate de potasse pur. Lorsqu'il s'agit d'un sulfate de potasse, il faut employer toute la pipette de 5 centimètres cubes; mais, dans les autres cas, une demi-pipette est bien suffisante. Le précipité de sulfate de baryte se forme grenu et se dépose rapidement. On filtre et on lave avec un peu d'eau bouillante. La liqueur filtrée, recueillie dans un verre à pied, est neutralisée par l'ammoniaque et additionnée de 10 centimètres cubes d'une solution saturée de carbonate d'ammoniaque. Il se forme un précipité blanc entraînant la baryte et quelquefois la chaux et la magnésie à l'état de carbonate et de phosphate, quand l'engrais à analyser contient des superphosphates. Après quelques minutes de repos on décante la liqueur claire sur un filtre placé au-dessus d'une capsule de porcelaine à fond plat, de 100 centimètres cubes, on entraîne le précipité avec la pipette, on lave le filtre à l'eau bouillante et l'on porte la capsule sur le bain de sable pour évaporer la liqueur filtrée jusqu'à siccité. Le résidu obtenu contient la potasse à l'état de chlorure mélangée à du chlorure de sodium et à du chlorhydrate d'ammoniaque. On recouvre la capsule d'un entonnoir, et l'on ajoute de l'eau régale pour brûler l'ammoniaque. Cette opération doit se faire en deux fois. On arrose le mélange des sels avec 10 centimètres cubes environ d'une eau régale composée de 2 parties d'acide nitrique et d'une partie d'acide chlorhydrique, on pousse l'évaporation jusqu'à sec. Alors, on enlève l'entonnoir après l'avoir lavé avec un filet d'eau chaude, on rassemble au fond de la capsule le sel déposé sur les parois et l'on ajoute quelques centimètres cubes d'eau régale pour détruire les traces de sel ammoniac qui auraient pu échapper à un premier traitement; puis on évapore à sec. Il ne reste plus dans la capsule que du nitrate de potasse mélangé de nitrate de soude et quelquefois de nitrate de magnésie.

On transvase le produit au moyen de l'eau bouillante dans une petite capsule de

porcelaine tarée à l'avance, on ajoute l'acide perchlorique et l'on évapore à sec. La liqueur d'acide perchlorique est préparée de la manière suivante : on détermine le titre réel de l'acide fourni par le fabricant de produits chimiques et on l'étend avec de l'eau distillée pour en faire un volume, dont 5 centimètres cubes contiennent 1gr,565 d'acide perchlorique anhydre. Cette quantité est suffisante pour transformer en perchlorate 1 gramme de chlorure de sodium. Le chlorure de sodium a été pris pour base de ce calcul afin d'avoir toujours au moins la quantité d'acide perchlorique suffisante pour transformer en perchlorate la totalité des alcalis fixes contenus dans 1 gramme du sel à analyser.

La fin de l'évaporation doit toujours être annoncée par l'apparition de vapeurs blanches dues à l'acide perchlorique en excès.

Le mélange des deux perchlorates de potasse et de soude est additionné d'alcool fort (92°) saturé de perchlorate de potasse. On écrase le sel au moyen d'un agitateur à tête plate et l'on décante sur un filtre sans pli, après que la liqueur s'est éclaircie. Après avoir lavé le perchlorate de potasse 4 ou 5 fois avec 10 centimètres cubes d'alcool, on est assuré que tout le perchlorate de soude a été dissous; alors, avec une pissette d'eau bouillante on fait retomber dans la capsule le sel qui a été entraîné sur le filtre pendant le lavage, et l'on évapore à sec. Le poids du sel contenu dans la capsule, multiplié par 33,95 donne le taux pour 100 de potasse contenue dans l'engrais analysé.

Il arrive quelquefois que des engrais potassiques contiennent des cyanures, ce qui tient à leur origine. La présence de ces cyanures se reconnaît dans le cours des opérations, à la formation du bleu de Prusse, lorsqu'il y a un peu de fer dans le produit, ce qui est fréquent. Pour détruire ces cyanures qui rendent les opérations moins nettes, il faut faire bouillir la solution du sel de potasse pendant quelques minutes avec un peu d'acide nitrique.

Pour reconnaître au préalable la présence des cyanures, on ajoute au sel dissous quelques gouttes de solution de potasse et quelques gouttes d'un mélange à parties égales de sulfate de protoxyde de fer et de perchlorure de fer, puis on acidule légèrement avec de l'acide chlorhydrique. S'il y a des cyanures on voit se former un dépôt bleuâtre.

§ 4. — ANALYSE D'UN SULFATE DE POTASSE.

25 grammes de sulfate de potasse sont versés dans un ballon jaugé de 500 centimètres cubes; on y verse de l'eau chaude sans remplir le ballon entièrement, en remuant de manière à dissoudre le sulfate et en chauffant au bain-marie pour hâter la dissolution; on laisse alors refroidir, on complète le volume à 500 centimètres cubes et on agite de manière à avoir un liquide homogène : 20 centimètres cubes de cette solution additionnés d'eau sont versés dans un ballon de 200 centimètres cubes; on porte à l'ébullition et on ajoute, par petites portions, une solution de nitrate de baryte, aussi longtemps qu'une nouvelle addition fait naître un précipité.

Lorsque la précipitation est complète, on filtre bouillant, on lave à l'eau bouillante et on ajoute à la solution filtrée, encore chaude, un petit excès de carbonate d'ammoniaque, destiné à précipiter la baryte mise en excès; on filtre après

ébullition et après avoir laissé déposer une ou deux heures; la liqueur est évaporée à sec au bain de sable et le résidu chauffé assez fortement pour chasser tous les sels ammoniacaux, puis traité une fois par 5 centimètres cubes d'acide azotique et par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, évaporé à sec, additionné de 5 centimètres cubes d'acide perchlorique concentré, préalablement dilué dans 10 centimètres cubes d'eau. On continue l'opération comme il est indiqué dans les cas précédents.

Lorsqu'on a versé le nitrate de baryte avec précaution et que, par suite, on n'en a mis qu'un très petit excès, on peut se dispenser de l'emploi du carbonate d'ammoniaque et on abrège ainsi notablement l'opération. Mais dans le cas du sulfate de potasse, il est difficile de s'arrêter juste au moment de la saturation de l'acide sulfurique.

§ 5. DOSAGE DE LA POTASSE A L'ÉTAT DE CHLORURE DOUBLE DE PLATINE ET DE POTASSIUM. — SÉPARATION DE LA POTASSE ET DE LA SOUDE.

Ce procédé de dosage classique fournit de bons résultats; il est fondé sur la propriété que possède le bichlorure de platine de donner avec les chlorures de potassium et de sodium des chlorures doubles de potassium et de sodium qu'il est facile de séparer, le chloroplatinate de potasse étant insoluble dans l'alcool, tandis que le chloroplatinate de soude y est entièrement soluble.

La première opération consiste à ramener la potasse et la soude à l'état de chlorures.

Soit le cas d'un engrais complexe; il faut commencer par détruire la matière organique et les sels ammoniacaux par une calcination ou un grillage, mais en ayant soin de ne pas pousser la température trop loin, de peur de volatiliser de la potasse. Le produit de la calcination, qui, suivant la richesse présumée de l'engrais, provient de 1 à 5 grammes de matière primitive, est traité par de l'eau chaude; on ajoute à la solution, qu'il est inutile de filtrer au préalable, un léger excès d'eau de baryte; puis on filtre; dans la solution filtrée, on ajoute du carbonate d'ammoniaque en excès; on fait bouillir, on filtre de nouveau et on évapore à sec la solution claire dans une capsule de platine; on ajoute à la matière quelques cristaux d'acide oxalique, et on chauffe au rouge, pendant quelques minutes, la capsule munie de son couvercle. On reprend par de petites quantités d'eau chaude; on filtre, si c'est nécessaire, et dans la solution filtrée, dans laquelle les alcalis se trouvent à l'état de carbonate, on met de l'acide chlorhydrique et un excès de bichlorure de platine; on évapore à sec au bain-marie, mais sans prolonger la dessiccation au delà de ce qui est indispensable; le résidu est repris par de l'alcool à 95° contenant un dixième de son volume d'éther anhydre; on lave au moyen de ce mélange, en décantant les liqueurs sur un petit filtre placé lui-même dans un autre filtre d'un poids identique, qui lui sert de tare sur les deux plateaux d'une balance, et on s'arrange, pendant le lavage, de manière à faire tomber sur le filtre toute la matière. On dessèche à une température ne dépassant pas 95°, et on pèse le chloroplatinate recueilli sur le filtre intérieur; ce poids, multiplié par 0,193, donne la quantité de potasse contenue dans le chloroplatinate.

§ 6. — DOSAGE DE LA POTASSE DANS DES SALINS ET DANS DES POTASSES RAFFINÉES PAR LA MÉTHODE AU FORMIATE DE SOUDE DE MM. CORENWINDER ET CONTAMINE

Dans ces dernières années on a préconisé l'emploi d'une méthode qui est rapide et exacte quand on la pratique avec tout le soin voulu. On peut la regarder comme aussi précise que le procédé au perchlorate. Elle s'applique en général aux sels de potasse.

On prend 25 grammes de sel à analyser, on les dissout à l'ébullition dans 600 ou 800 centimètres cubes d'eau, on laisse refroidir et on amène le volume total à un litre ; après avoir rendu le liquide homogène, on en filtre une partie, on prend 20 centimètres cubes correspondant à 0gr,5 de matière, on acidule la liqueur par de l'acide chlorhydrique et on y ajoute une solution de bichlorure de platine en proportion telle qu'elle se trouve en excès sur la potasse et la soude contenues dans la matière à analyser.

On évapore ce liquide dans une capsule à fond plat, au bain-marie ; la capsule est placée sur un rond métallique qui est lui-même séparé, des bords du bain-marie, par un gros rond de carton, destiné à empêcher le bichlorure de platine d'être chauffé au delà de 100°, température au-dessus laquelle il pourrait se former un peu de sous-chlorure de platine, insoluble dans l'alcool. On pousse l'évaporation jusqu'au moment où le produit a une consistance pâteuse et se prend en masse par le refroidissement ; il faut éviter une dessiccation complète. Après le refroidissement, on laisse digérer pendant plusieurs heures avec 15 centimètres cubes d'un mélange d'alcool et d'éther, en ayant soin de placer la capsule sous une petite cloche ; le mélange d'alcool et d'éther est obtenu en ajoutant, à 9 parties d'alcool à 95°, 1 partie d'éther anhydre. On agite de temps en temps avec une baguette le contenu de la capsule, on décante le liquide surnageant sur un petit filtre, on lave avec le mélange d'alcool et d'éther, jusqu'au moment où le liquide qui passe est tout à fait incolore.

On a ainsi obtenu un mélange de chloroplatinate de potasse avec des quantités variables de sulfate et de phosphate de soude, de silice, d'oxyde de fer, etc. ; on dissout, par l'eau bouillante, la matière restée dans la capsule et on la verse sur le filtre, on continue le lavage de la capsule et du filtre par l'eau bouillante, jusqu'au moment où tout le chloroplatinate est dissous, ce qu'on constate facilement par la coloration de ce sel. La solution de chloroplatinate est reçue dans une capsule de porcelaine bien vernissée et dans le vernis de laquelle ne se trouvent pas de stries. On chauffe au bain de sable jusqu'à l'ébullition et on verse, par très petites portions, du formiate de soude dissous dans l'eau, tout en retirant la capsule pour éviter les projections. La réaction est assez vive ; on ajoute du formiate de soude jusqu'à ce que le liquide soit complètement décoloré.

Le platine s'est précipité sous forme de poudre noire ; alors, pour concréter le platine, on évapore le liquide à peu près à moitié ; on verse sur un petit filtre, en y faisant tomber le platine avec de l'eau froide légèrement acidulée et, lorsque tout le platine est réuni sur le filtre, on achève le lavage à l'eau bouillante. Le filtre

est séché et calciné; on obtient ainsi le poids du platine correspondant à celui de la potasse. 100 de platine équivalent à 47,57 de potasse.

Le procédé s'applique non seulement au chlorure de potassium, mais aussi aux salins, aux potasses raffinées et même au sulfate de potasse, sans séparation préalable de l'acide sulfurique.

§ 7. — DOSAGE DE LA POTASSE DANS UN CHLORURE DE POTASSIUM (PROCÉDÉ DE M. CARNOT).

Cette méthode est basée, d'un côté sur la formation d'un hyposulfite double de potassium et de bismuth, d'un autre côté sur l'oxydation de l'hyposulfite ainsi produit par une solution titrée d'iode.

On prend 50 centigrammes de chlorure de potassium, on ajoute 3 ou 4 centimètres cubes d'eau et, lorsque la dissolution est faite, 10 centimètres cubes de dissolution de sous-nitrate de bismuth et 10 centimètres cubes de dissolution d'hyposulfite de soude; on ajoute à ce mélange 150 centimètres cubes d'alcool à 92 degrés; toute la potasse est renfermée dans le précipité jaune qui se forme; on jette rapidement sur un filtre à plis assez grand; il est indispensable de filtrer rapidement et de procéder immédiatement après au titrage; le vase dans lequel la précipitation s'est faite est lavé à plusieurs reprises avec de l'alcool à 92°; on lave de même le précipité contenu sur le filtre; dès que le lavage est terminé, on place sous l'entonnoir un verre à précipité de 200 centimètres cubes et, au moyen d'un jet d'eau froide, on dissout le précipité jaune sur le filtre; on peut activer cette dissolution en délayant le précipité jaune à l'aide d'une barbe de plume; lorsque la dissolution est complète, on lave le filtre à plusieurs reprises avec de l'eau froide; toutes ces liqueurs recueillies dans le vase à précipité ne doivent pas former un volume de plus de 70 à 80 centimètres cubes.

Dans ce vase on ajoute 2 centimètres cubes d'un empois d'amidon préparé avec 2 grammes d'amidon pour 100 d'eau, puis 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique; dans ce liquide on fait tomber goutte à goutte, en agitant constamment, la dissolution titrée d'iode, jusqu'au moment où, par suite de la formation d'iodure d'amidon, le liquide change de teinte; une addition de deux ou trois centimètres cubes d'acide chlorhydrique ne doit pas faire disparaître cette teinte. L'iode se porte d'abord sur l'hyposulfite pour l'oxyder, il ne forme de l'iodure d'amidon que lorsqu'il a oxydé tout l'hyposulfite dont la quantité est proportionnelle à la quantité de potasse. Le nombre de centimètres cubes de dissolution d'iode employés donne la quantité de potasse contenue dans les 50 centigrammes de chlorure employés.

Lorsque la matière à analyser contient des sulfates, on remplace l'hyposulfite de soude par l'hyposulfite de chaux.

Préparation de la liqueur de bismuth. — Dans une capsule on met 100 grammes de sous-nitrate de bismuth et on y ajoute, en chauffant légèrement, et par petites portions, assez d'acide chlorhydrique pour que la dissolution soit complète; on étend cette solution à 1 litre avec de l'alcool à 92°.

Dissolution d'hyposulfite de soude. — On dissout 200 grammes d'hyposulfite de soude cristallisé dans de l'eau froide, et on amène le volume à 1 litre. Cette solution est mise dans un flacon bien bouché ; elle ne se conserve pas indéfiniment.

Liqueur titrée d'iode. — On met dans un ballon de 1 litre, 26gr,94 d'iode pur et 40 grammes d'iodure de potassium ; on ajoute environ 200 centimètres cubes d'eau et on agite de temps en temps le ballon bouché jusqu'à ce que tout l'iode soit dissous, en chauffant au bain-marie si la solution s'effectue trop lentement, puis on complète le volume de 1 litre avec de l'eau. Chaque centimètre cube de cette solution correspond à un centigramme de potasse.

CHAPITRE IV

DOSAGE DE L'AZOTE SOUS SES DIFFÉRENTS ÉTATS

§ I. — DOSAGE DE L'AMMONIAQUE DANS UN SULFATE D'AMMONIAQUE AU MOYEN DE L'APPAREIL DE M. SCHLŒSING.

Le dosage de l'ammoniaque s'effectue toujours en chassant base au moyen d'une base fixe et en distillant. L'ammoniaque est recueillie dans un acide titré dont le degré de saturation mesure la proportion de l'alcali volatil.

On prend 25 grammes du sulfate à essayer, on les dissout dans de l'eau, on amène le volume à 1 litre. On prend 20 centimètres cubes de cette dissolution au moyen d'une pipette jaugée, on les introduit dans le ballon à col étiré de l'appareil (fig. 5), on ajoute 200 centimètres cubes d'eau et 2 grammes de chaux éteinte. Le ballon communique au moyen d'un court tube de caoutchouc avec un serpentin de verre ascendant S, se reliant à un réfrigérant R. Le réfrigérant porte un tube étiré T, à boule, dont l'extrémité plonge de 1 ou 2 millimètres au plus dans 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré normal, contenus dans un petit ballon *b*. L'appareil étant ainsi disposé et l'eau circulant dans le réfrigérant R, on chauffe le ballon de manière à porter à l'ébullition; l'ammoniaque se dégage d'abord et se combine à l'acide sulfurique titré; il peut arriver que, par suite d'une absorption trop rapide de l'ammoniaque, la liqueur acide monte dans le tube; mais la boule étant suffisante pour la contenir cela n'a pas d'inconvénient. On continue à chauffer de manière à distiller lentement une certaine quantité d'eau, destinée à chasser les dernières traces d'ammoniaque.

Quand la quantité d'eau distillée a atteint 50 centimètres cubes, on détache de l'appareil le tube à boule et ensuite seulement on arrête le feu, on lave le tube à boule, à l'intérieur et au bout extérieur, avec de petites quantités d'eau, qu'on fait tomber dans le ballon. Puis on ajoute 6 gouttes de teinture de tournesol neutre et, au moyen d'une burette graduée, on ajoute goutte à goutte, en agitant constamment, une solution alcaline, jusqu'au moment où la couleur du tournesol indique que la saturation est complète. On lit le volume de liqueur alcaline employée, soit V. D'un autre côté, dans un ballon semblable, on a versé 10 centimètres cubes de l'acide titré, 6 gouttes de tournesol et 50 centimètres cubes

d'eau distillée ; avec la liqueur alcaline on sature cet acide et on note également le volume employé soit V' L'acide titré a été préparé de telle sorte que les 10 centimètres cubes employés saturent exactement 0gr,2125 d'ammoniaque[1] ; pour cal-

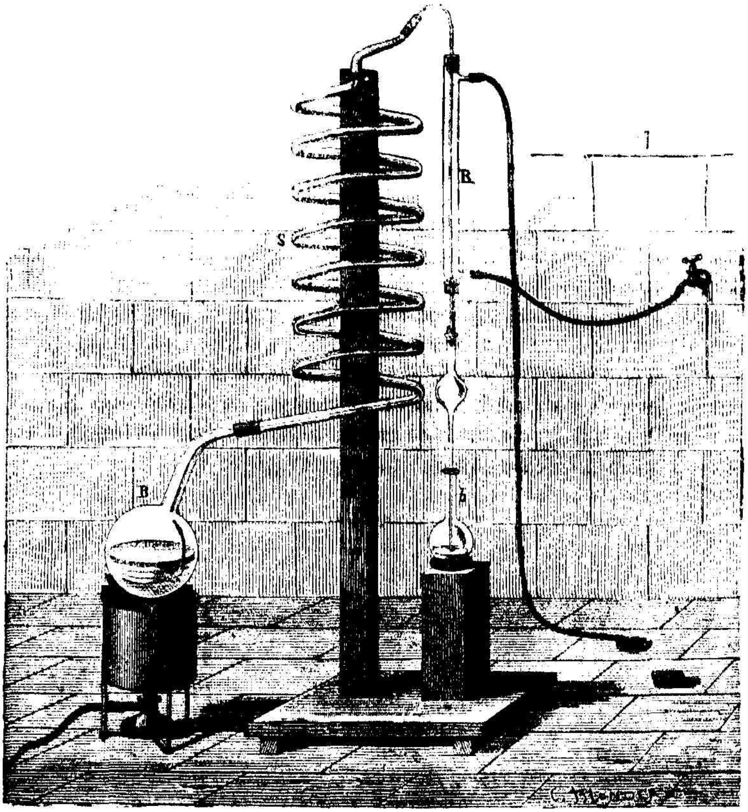


Fig. 3.

culer, au moyen de ces éléments, l'ammoniaque contenue dans les 5 décigrammes de sulfate d'ammoniaque sur lesquels on a opéré, on établit la formule suivante :

$$x = \frac{V' - V}{V'} \times 0{,}2125.$$

Pour calculer à l'état d'azote on emploie la formule

$$x = \frac{V' - V}{V'} \times 0{,}175$$

1. Suivant la formule employée par M. Péligot, qui a introduit dans la chimie analytique l'usage des liqueurs titrées pour le dosage de l'ammoniaque.

CHAPITRE IV

DOSAGE DE L'AZOTE SOUS SES DIFFÉRENTS ÉTATS

§ I. — DOSAGE DE L'AMMONIAQUE DANS UN SULFATE D'AMMONIAQUE AU MOYEN DE L'APPAREIL DE M. SCHLŒSING.

Le dosage de l'ammoniaque s'effectue toujours en chassant base au moyen d'une base fixe et en distillant. L'ammoniaque est recueillie dans un acide titré dont le degré de saturation mesure la proportion de l'alcali volatil.

On prend 25 grammes du sulfate à essayer, on les dissout dans de l'eau, on amène le volume à 1 litre. On prend 20 centimètres cubes de cette dissolution au moyen d'une pipette jaugée, on les introduit dans le ballon à col étiré de l'appareil (fig. 5), on ajoute 200 centimètres cubes d'eau et 2 grammes de chaux éteinte. Le ballon communique au moyen d'un court tube de caoutchouc avec un serpentin de verre ascendant S, se reliant à un réfrigérant R. Le réfrigérant porte un tube étiré T, à boule, dont l'extrémité plonge de 1 ou 2 millimètres au plus dans 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré normal, contenus dans un petit ballon *b*. L'appareil étant ainsi disposé et l'eau circulant dans le réfrigérant R, on chauffe le ballon de manière à porter à l'ébullition; l'ammoniaque se dégage d'abord et se combine à l'acide sulfurique titré; il peut arriver que, par suite d'une absorption trop rapide de l'ammoniaque, la liqueur acide monte dans le tube; mais la boule étant suffisante pour la contenir cela n'a pas d'inconvénient. On continue à chauffer de manière à distiller lentement une certaine quantité d'eau, destinée à chasser les dernières traces d'ammoniaque.

Quand la quantité d'eau distillée a atteint 50 centimètres cubes, on détache de l'appareil le tube à boule et ensuite seulement on arrête le feu, on lave le tube à boule, à l'intérieur et au bout extérieur, avec de petites quantités d'eau, qu'on fait tomber dans le ballon. Puis on ajoute 6 gouttes de teinture de tournesol neutre et, au moyen d'une burette graduée, on ajoute goutte à goutte, en agitant constamment, une solution alcaline, jusqu'au moment où la couleur du tournesol indique que la saturation est complète. On lit le volume de liqueur alcaline employée, soit V. D'un autre côté, dans un ballon semblable, on a versé 10 centimètres cubes de l'acide titré, 6 gouttes de tournesol et 50 centimètres cubes

d'eau distillée ; avec la liqueur alcaline on sature cet acide et on note également le volume employé soit V′ L'acide titré a été préparé de telle sorte que les 10 centimètres cubes employés saturent exactement 0gr,2125 d'ammoniaque [1] ; pour cal-

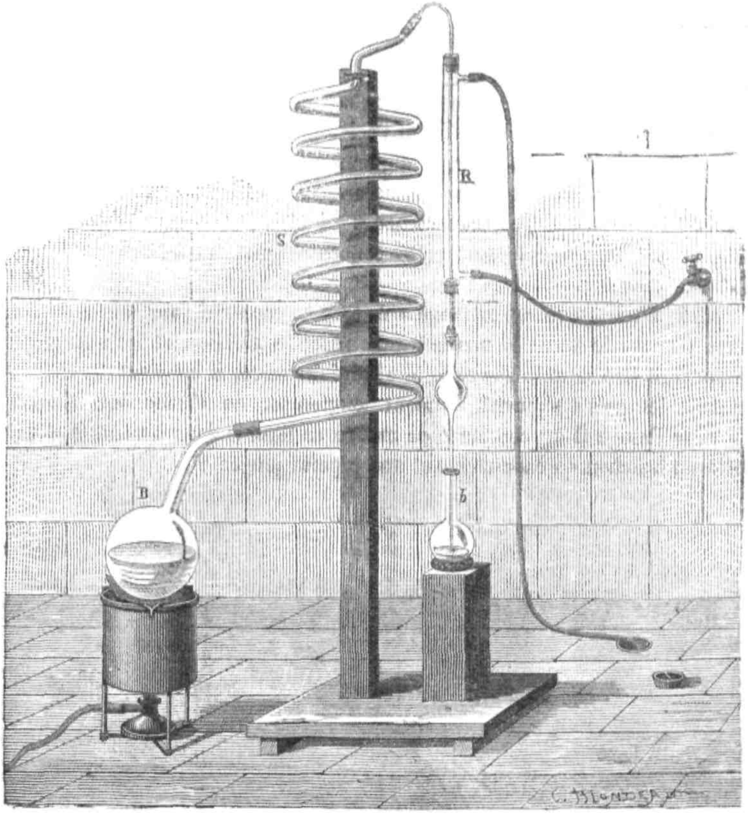


Fig. 3.

culer, au moyen de ces éléments, l'ammoniaque contenue dans les 5 décigrammes de sulfate d'ammoniaque sur lesquels on a opéré, on établit la formule suivante :

$$x = \frac{V' - V}{V'} \times 0{,}2125.$$

Pour calculer à l'état d'azote on emploie la formule

$$x = \frac{V' - V}{V'} \times 0{,}175$$

1. Suivant la formule employée par M. Péligot, qui a introduit dans la chimie analytique l'usage des liqueurs titrées pour le dosage de l'ammoniaque.

Préparation de l'acide sulfurique titré. — Dans une capsule de platine on met de l'acide sulfurique distillé pur; on le porte à l'ébullition qu'on maintient pendant au moins une demi-heure, puis on laisse refroidir la capsule sous une cloche rodée, pour éviter l'absorption de toute trace d'humidité. La capsule sera placée sur un trépied en fer, afin d'éviter que la plaque de verre sur laquelle se trouve la cloche, soit cassée par la température de la capsule. L'acide étant refroidi, on en verse rapidement, dans un ballon bouché à l'émeri, taré sur la balance de précision, environ 50 centimètres cubes; on bouche immédiatement et on en prend le poids. Celui-ci étant obtenu, on verse l'acide dans un ballon jaugé de 1 litre, à moitié rempli d'eau distillée, on lave soigneusement le ballon et on verse les eaux de lavage dans le ballon jaugé. Le volume auquel on amènera la liqueur sera tel que 61gr,25 d'acide sulfurique soient amenés à 1 litre; on étendra donc la solution de manière à obtenir exactement cette concentration. On appelle cette liqueur liqueur acide normale.

Le liquide ainsi obtenu est mélangé avec soin et conservé dans un flacon bouché à l'émeri. Comme le verre a souvent une réaction alcaline et qu'une partie de l'acide pourrait être saturée par cette alcalinité du verre, il convient de choisir des flacons dans lesquels a séjourné, pendant longtemps, de l'acide sulfurique concentré. Pour l'usage il est commode de mettre ce liquide dans un ballon B (fig. 4) qui porte un bouchon en caoutchouc et une pipette jaugée P.

Fig. 4.

Vérification du titre. — Lorsque cette liqueur a été préparée avec tout le soin voulu et que, d'ailleurs, on est parti d'un acide pur, le titre réel ne s'éloigne pas du titre théorique que nous venons d'indiquer; cependant il est toujours nécessaire de vérifier le titre de cette liqueur.

Plusieurs procédés peuvent être employés dans ce but :

1° *Procédé par l'oxyde de plomb.* — Ce procédé se recommande par sa grande simplicité; dans une capsule en platine on place environ 20 grammes de litharge pulvérisée; on chauffe au rouge sombre pendant un quart d'heure pour en chasser les traces d'acide carbonique qui pourraient y être combinées, et on pèse rapide-

ment ; puis on verse dessus 20 centimètres cubes de l'acide titré à essayer, on évapore au bain de sable et, après l'évaporation, on chauffe de nouveau, pendant quelques instants, avec précaution, sans atteindre le rouge sombre, et on pèse. L'augmentation de poids donne la quantité d'acide sulfurique contenu dans les 20 centimètres cubes employés, mais cet acide sulfurique est exprimé en acide sulfurique anhydre (SO^3) ; pour le ramener à l'état d'acide sulfurique monohydraté (SO^3,HO) il suffit de multiplier par le rapport de $\frac{49}{40}$.

2° *Procédé par la baryte.* — 20 centimètres cubes d'acide titré sont versés dans un ballon avec 100 centimètres cubes d'eau, et portés à l'ébullition ; aussitôt que celle-ci se produit on y verse jusqu'à cessation de précipité, une solution concentrée d'azotate de baryte, en évitant d'en mettre un excès notable ; on maintient l'ébullition pendant quelques minutes, et on filtre chaud sur un filtre à pli en papier Berzélius. On lave à l'eau bouillante, jusqu'à ce que les liqueurs qui passent ne se troublent plus par l'acide sulfurique. Le précipité est séché, détaché du filtre avec précaution ; ce dernier est incinéré d'abord dans un creuset de platine. L'incinération terminée, on l'humecte de quelques gouttes d'acide azotique, de 2 ou 3 gouttes d'acide sulfurique, et on chauffe de nouveau, pour chasser l'acide sulfurique en excès ; puis on ajoute le reste du sulfate de baryte ; on chauffe au rouge et on pèse. Le poids de sulfate de baryte permet de calculer celui de l'acide sulfurique contenu dans les 20 centimètres cubes employés.

Préparation de la liqueur alcaline. — On dissout 100 grammes de potasse à la chaux dans $5^{lit},600$ d'eau et on ajoute dans le flacon 30 ou 40 grammes de chaux éteinte. Le flacon doit être bouché avec soin ; la liqueur doit être claire au moment où l'on s'en sert. La chaux est destinée à maintenir la potasse exempte d'acide carbonique.

Fig. 5

Cette liqueur est placée dans un flacon (fig. 5) muni d'un bouchon qui porte 2 tubes recourbés à angle droit, fermés par des obturateurs en caoutchouc et dont l'un sert à l'écoulement du liquide et l'autre à la rentrée de l'air.

Préparation du tournesol. — On fait bouillir 100 grammes de tournesol en pain, préalablement pulvérisé, dans une petite casserole en cuivre avec 20 grammes de chaux éteinte et 400 centimètres cubes d'eau, en agitant fréquemment pour maintenir la matière en suspension. On renouvelle l'eau à mesure qu'elle s'évapore ; après une demi-heure d'ébullition, on jette sur un filtre et l'on recueille le liquide qui s'écoule lentement. Le liquide est divisé en 2 parties presque égales qu'on place à côté l'une de l'autre, dans deux verres. On a préparé une solution d'acide chlorhydrique au 1/10 qu'on verse peu à peu dans l'une des portions du liquide jusqu'à ce que la couleur, de bleue qu'elle était, soit devenue d'un rouge vineux ; puis on mélange les deux moitiés de la liqueur ; on les divise de nouveau

Fig. 6.

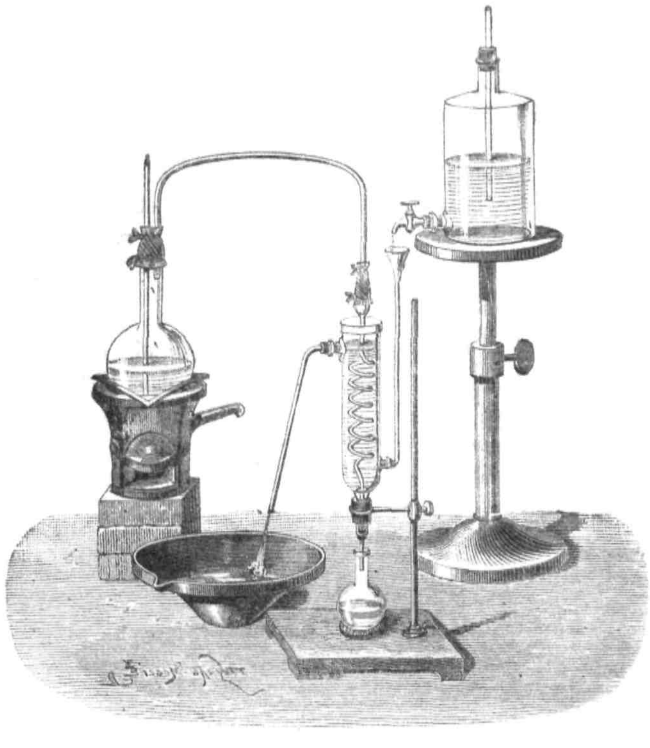


Fig. 7.

en deux portions égales dont l'une est encore saturée par un très léger excès d'acide chlorhydrique dilué. On mélange à nouveau et on refait la même opération à plusieurs reprises ; à chaque nouveau partage, il faut des quantités moindres d'acide chlorhydrique pour amener la réaction acide et il arrive un moment où une seule goutte de l'acide dilué fait virer au rouge ; à ce moment on s'arrête, la liqueur est neutre, sa teinte n'est ni rouge ni bleue et il suffit de la plus petite quantité d'un acide ou d'un alcali pour la faire virer franchement ; on appelle cette liqueur *tournesol sensible*.

Pour des opérations plus délicates on emploie une teinture de tournesol ayant une sensibilité encore bien plus grande et dont nous décrirons plus loin la préparation.

La liqueur de tournesol est conservée dans un flacon F (fig. 6) qui porte un bouchon muni d'un tube étiré T.

Au lieu de l'appareil de M. Schlœsing, on peut employer celui de M. Boussingault (fig. 7) en opérant d'ailleurs de la même manière; mais dans ce cas, comme il n'y a pas de fractionnement, on est obligé, pour être sûr que toute l'ammoniaque a passé à la distillation, de recueillir une grande quantité de liquide, soit en général, au moins le tiers du liquide contenu dans le ballon; l'opération est donc beaucoup plus longue et le virage bien plus délicat à constater que dans une liqueur concentrée.

AMMONIAQUE DANS UN ENGRAIS COMPLEXE.

Les engrais complexes contiennent généralement, outre l'ammoniaque toute formée, de la matière organique contenant de l'azote; si l'on se servait, comme à l'article précédent, de chaux pour déplacer l'ammoniaque, on risquerait de transformer en ammoniaque une partie de cet azote organique et on aurait ainsi un dosage défectueux; pour empêcher cette action de se produire, on remplace la chaux par de la magnésie. L'opération se fait de la même manière que pour le sulfate d'ammoniaque, en opérant sur 1 gramme d'engrais et 1 gramme de magnésie calcinée. Si l'engrais est riche en sels ammoniacaux, on prend l'acide sulfurique titré normal, dont on opère la saturation au moyen de la liqueur de potasse.

Si au contraire l'engrais est pauvre, on prend, au lieu de 10 centimètres cubes d'acide sulfurique normal, 10 centimètres cubes d'acide sulfurique décime. Dans ce dernier cas, le titrage de cet acide se fait au moyen d'eau de chaux. 10 centimètres cubes d'acide décime correspondent à 0,02125 d'ammoniaque, soit à 0,0175 d'azote.

Il arrive quelquefois que, dans ces opérations, l'eau qui distille entraîne de l'acide carbonique qui reste dissous dans la liqueur distillée. Dans ce cas le titrage se fait d'une manière incertaine et il convient, avant le titrage, de se débarrasser de cet acide carbonique. On y arrive en chauffant à l'ébullition, pendant quelques instants, la liqueur contenue dans le ballon, en ayant grand soin d'éviter toute projection; on opère alors le dosage comme précédemment.

Préparation de la liqueur acide décime. — 100 centimètres cubes d'acide sulfurique titré normal sont versés dans une carafe jaugée de 1 litre; on complète le volume à 1 litre avec de l'eau distillée, préalablement bouillie.

Préparation de l'eau de chaux. — On met 200 à 300 grammes de chaux éteinte dans un flacon bouché de 5 litres et on remplit avec de l'eau; après avoir laissé déposer on jette l'eau qui a dissous les parties salines que la chaux pouvait contenir, et on remet de la nouvelle eau, en agitant de temps en temps. Pour employer cette eau de chaux, on la filtre dans un flacon bien bouché, dont le bouchon porte

2 tubes étirés au bout et recourbés à angle droit (fig. 5); l'un sert à l'écoulement de l'eau de chaux, et l'autre à la rentrée de l'air. Ces 2 tubes sont eux-mêmes bouchés, au moyen d'un petit tube de caoutchouc muni d'un obturateur en verre.

Préparation de la magnésie. — On triture dans un mortier le carbonate de magnésie en pain et on en fait une pâte homogène, en l'additionnant successivement de petites quantités d'eau; on introduit cette pâte dans un flacon avec de l'eau distillée; on décante de temps en temps la liqueur qui surnage, en la remplaçant par de nouvelle eau distillée, et en agitant fréquemment; cette opération a pour but d'enlever les alcalis qui sont généralement mélangés à ce produit.

On jette sur un entonnoir bouché par un tampon de coton, on laisse égoutter; on sèche à l'étuve, on introduit dans un creuset en terre et on calcine pendant 1 heure, au rouge peu intense. Le produit obtenu est conservé dans des flacons bien bouchés.

§ 3. — DOSAGE DE L'ACIDE NITRIQUE DANS LES NITRATES (MÉTHODE DE M. SCHLŒSING).

Ce procédé est basé sur la transformation intégrale de l'acide nitrique en bioxyde d'azote, qu'on recueille à l'état gazeux et dont on prend le volume. — Il s'applique non seulement aux nitrates commerciaux, mais encore aux engrais dans lesquels on a introduit des nitrates.

On compare le volume de bioxyde formé à celui que donne une même quantité de nitrate parfaitement pur; le rapport des deux volumes donne la proportion de nitrate réel contenu dans le produit essayé.

Essai d'un nitrate de soude. — On prépare une liqueur titrée contenant par litre 66 grammes de nitrate de soude pur et sec; on prend également 66 grammes du nitrate à essayer; qu'on dissout et qu'on amène au volume de 1 litre. L'appareil dans lequel se produit la réaction est un ballon de 150 centimètres cubes (fig. 8); ce ballon est muni d'un bouchon en caoutchouc percé de deux trous, qui porte un tube capillaire de 30 centimètres de longueur plongeant à 2 centimètres du fond du ballon; l'autre bout du tube est relié par un tube de caoutchouc assez étroit, mais épais, à un petit entonnoir; il existe un intervalle de 25 millimètres entre le bout du tube et la douille de l'entonnoir; à l'endroit libre du caoutchouc on place une pince qui, serrant le caoutchouc ferme d'une manière complète. L'autre trou du bouchon porte un tube à gaz recourbé à angle droit; relié par un caoutchouc à un autre tube recourbé comme le montre la figure; la partie plongeant dans l'eau doit avoir de 20 à 30 centimètres de longueur afin de condenser la vapeur d'eau; le tube plonge dans une cuve d'une forme spéciale représentée dans la figure 7 et remplie d'eau. Si l'on fait une série de dosages successifs, il est bon de laisser couler constamment de l'eau qui élimine à mesure l'eau devenue chaude et chargée d'acide chlorhydrique et qui maintient le niveau.

Dans le ballon on verse d'abord 40 centimètres cubes de solution de protochlorure de fer; on place le bouchon et, par l'entonnoir, on fait couler 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, en pinçant le caoutchouc au moment où il reste

encore un peu d'acide chlorhydrique dans l'entonnoir. Cette opération a pour but d'éviter l'emprisonnement de l'air dans le tube capillaire ou la douille de l'entonnoir; cet air serait entraîné dans la suite et augmenterait le volume du bioxyde d'azote. L'appareil étant ainsi disposé, on place sous le ballon un bec de gaz muni d'une couronne et on chauffe de manière à produire une ébullition régulière, l'air se trouve expulsé et sort bulle à bulle; lorsque, par une ébullition de 5 à 6 minutes, tout l'air est expulsé, que par suite il ne se dégage plus que de la vapeur d'eau qui se condense au contact de l'eau froide, on place sur cette extrémité recourbée du tube un têt à gaz, sur lequel on renverse une cloche graduée de 100 centimètres cubes, exactement remplie d'eau; puis on verse dans l'enton-

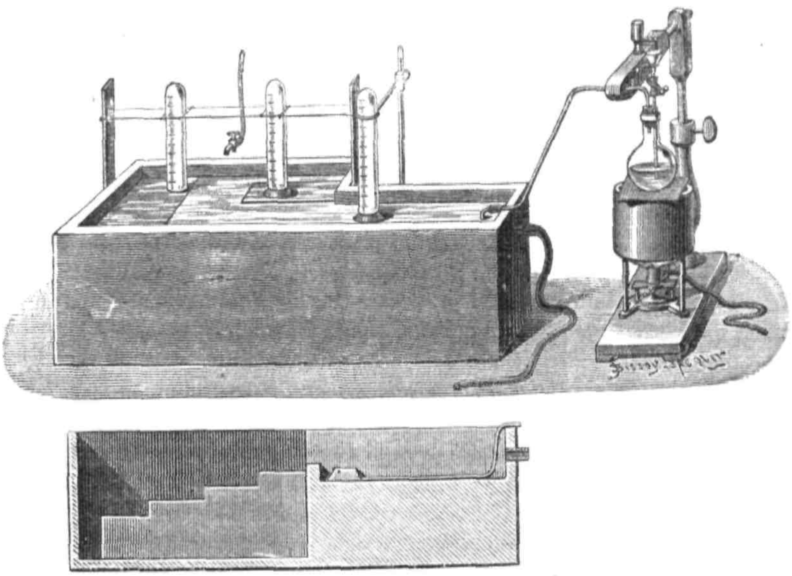


Fig. 8.

noir, au moyen d'une pipette jaugée, 5 centimètres cubes de la liqueur titrée de nitrate pur et, ouvrant légèrement la pince, on laisse couler ce liquide très lentement dans le ballon; on referme la pince avant que le liquide ait atteint la douille de l'entonnoir, puis on lave celui-ci avec 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique qu'on verse, au moyen d'un tube étiré, sur tout le pourtour supérieur de l'entonnoir. Ce liquide est introduit à son tour, avec les mêmes précautions : on renouvelle ce lavage 3 fois, en ayant constamment soin d'empêcher toute rentrée de l'air; l'ébullition maintenue constamment dans le ballon, fait dégager le bioxyde d'azote qui se rend sous la cloche. On la prolonge jusqu'au moment où le volume de gaz n'augmente plus; alors, sans arrêter l'ébullition, on amène, en enfonçant plus ou moins la cloche, le niveau de l'eau dans celle-ci au niveau de l'eau dans la cuve; il faut avoir soin de tenir la cloche avec une pince et non avec la main, puis on lit le volume occupé par le gaz dans la cloche, soit V.

On remplit de nouveau la cloche avec de l'eau, on la place sur le têt à gaz, le vide s'étant maintenu dans le ballon par l'ébullition qu'on a laissée se continuer; on introduit par l'entonnoir 5 centimètres cubes de la solution du nitrate à essayer, en opérant exactement de la même manière et prenant les mêmes précautions que dans l'opération qui précède; on recueille de nouveau le bioxyde d'azote, on lit son volume comme on vient de l'indiquer, soit V' le second volume obtenu : le rapport $\frac{V'}{V}$ donnera la quantité de nitrate réel contenu dans 100 du produit essayé.

On peut faire 5 ou 6 dosages consécutifs sans renouveler les liquides du ballon et sans interrompre l'ébullition; dans ces conditions les dosages se font très rapidement; mais il faut avoir la précaution de maintenir constamment le liquide du ballon à un volume sensiblement égal au volume primitif; les liquides qu'on introduit devant remplacer à mesure ceux qui disparaissent par l'ébullition. Si la concentration devenait trop forte, il faudrait ajouter assez d'acide chlorhydrique pour ramener au volume voulu.

Essai d'un nitrate de potasse. — Lorsqu'on veut déterminer la proportion de nitrate de potasse réel contenu dans un nitrate commercial, on opère exactement de la même manière, mais la concentration des liqueurs employées est différente ; on prend 80 grammes de nitrate de potasse pur qu'on amène à un litre, on prend également 80 grammes de nitrate à essayer pour 1 litre. Le rapport du volume de bioxyde d'azote du nitrate essayé à celui fourni par le nitrate pur donne la proportion de nitrate de potasse réel contenu dans 100 du produit examiné.

Préparation de la solution de protochlorure de fer. — On prend 200 grammes de pointes de Paris, on le met dans un ballon avec 100 centimètres cubes d'eau et on y ajoute peu à peu, en chauffant, assez d'acide chlorhydrique pour que le fer soit dissous; on amène le volume de la liqueur à un litre.

§ 4. — DOSAGE DU NITRATE DE SOUDE DANS UN ENGRAIS COMPLEXE.

1° *Engrais riche en nitrate.* — On prend 66 grammes d'engrais, on broye dans un mortier de verre et on traite dans le mortier même par de l'eau. Le liquide est versé dans un ballon de 1 litre et l'engrais lavé à plusieurs reprises. Tous les liquides décantés sont réunis dans le ballon jaugé; on complète le volume à 1 litre; le nitrate est entré en solution et on opère avec cette solution claire, filtrée s'il est nécessaire, comme on avait fait pour le nitrate de soude, mais au lieu d'introduire dans le ballon seulement 5 centimètres cubes de liqueur, on prend plusieurs fois 5 centimètres cubes, suivant la richesse de l'engrais, de manière à avoir un volume de bioxyde d'azote qui ne soit pas trop inférieur à 100 centimètres cubes. Soit n le nombre de pipettes de 5 centimètres cubes employées ; soit V le volume obtenu avec 5 centimètres cubes de solution titrée de nitrate de soude pur, V' le volume de gaz obtenu avec la matière, on aura pour la quantité de nitrate contenu dans 100 d'engrais : $\frac{V'}{Vn}$.

2° *Engrais pauvre en nitrate.* — On prend 66 grammes d'engrais ; on les broye dans un mortier, on les délaye dans de l'eau, on laisse reposer pendant quelques moments, on décante dans un ballon jaugé d'un litre la liqueur surnageante, on lave plusieurs fois le résidu resté dans le mortier ; on transvase constamment la liqueur surnageante dans le ballon jaugé, jusqu'à ce qu'on ait complété le volume de 1 litre. On mélange cette liqueur et on y ajoute par petites portions de la chaux éteinte, jusqu'au moment où la liqueur bleuit le papier rouge de tournesol ; on prélève 500 centimètres cubes, on les évapore dans une capsule de porcelaine et on les amène exactement au volume de 50 centimètres cubes, on opère alors avec cette liqueur, comme on a fait pour l'engrais riche en nitrate ; le calcul se fait de la même manière, mais il faut diviser par 10 le résultat obtenu. L'addition de chaux a pour objet d'empêcher l'acide nitrique d'être déplacé par l'acide sulfurique ou phosphorique libre, dans le cas où l'on opérerait sur un superphosphate.

Lorsque l'engrais est excessivement pauvre en nitrate, c'est-à-dire lorsqu'il en contient à peine 1 pour 100, on peut, au lieu de continuer à ajouter de la solution dans le ballon, jusqu'au moment où l'on a obtenu un volume de bioxyde d'azote voisin de 100, s'arrêter lorsqu'on a obtenu un volume de bioxyde d'azote inférieur. Le calcul se fait du reste de la même manière.

Pour calculer en acide nitrique, on multiplie par 0,6027 le nitrate de soude trouvé. Pour calculer en azote nitrique on multiplie le nitrate par 0,1647.

Remarque. — Il arrive quelquefois que les engrais contiennent des carbonates solubles, dans ce cas l'acide carbonique se dégageant, en même temps que le bioxyde d'azote, pourrait augmenter le volume de ce gaz et par suite conduire à un résultat trop fort. On peut s'assurer de la présence de ces carbonates solubles en délayant, dans 20 ou 30 centimètres cubes d'eau, une dizaine de grammes d'engrais ; on jette sur un filtre et dans quelques centimètres cubes de la liqueur filtrée, on verse un peu d'acide chlorhydrique, s'il y a un dégagement de bulles gazeuses, on conclut à la présence de carbonates solubles. Dans ce cas, au lieu de faire la trituration dans le mortier avec de l'eau pure, on emploie de l'eau contenant 3 à 4 pour 100 d'acide chlorhydrique. Lorsque toute effervescence a cessé et que la liqueur reste acide on continue les lavages avec de l'eau pure jusqu'au volume de 1 litre, en suivant la marche indiquée.

§ 5. — DOSAGE DE L'ACIDE NITRIQUE DANS UN NITRATE DE SOUDE (MÉTHODE JOULIE).

Quand on chauffe un mélange de nitrate alcalin et de chlorhydrate d'ammoniaque, l'acide nitrique est éliminé et remplacé, équivalent à équivalent, par du chlore ; en chauffant donc le nitrate à essayer avec un excès de chlorhydrate d'ammoniaque et prolongeant l'action de la température jusqu'à volatilisation complète de l'excès de ce dernier sel, on obtient comme résidu un chlorure. En dosant le chlore dans ce résidu on peut calculer, par les équivalents, la proportion de nitrate préexistant. Mais il faut avoir déterminé au préalable la quantité de chlore qui peut exister accidentellement dans le nitrate.

Voici comment on opère : on prend 1 gramme du nitrate, on le dissout avec 80 centimètres cubes d'eau, dans un verre à précipité de 200 centimètres cubes; on ajoute 5 gouttes d'une solution saturée à froid de chromate neutre de potasse, puis, à l'aide d'une burette graduée, on verse goutte à goutte, en remuant constamment, une solution titrée de nitrate d'argent et on s'arrête au moment où le précipité qui se forme commence à prendre une teinte rouge brique; on note le volume de liqueur employée. D'un autre côté on pèse encore 1 gramme de nitrate, on le mélange intimement dans un mortier avec 4 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque; on introduit ce mélange dans un creuset de porcelaine, d'environ 20 centimètres cubes de capacité, recouvert de son couvercle (fig. 9). Ce creuset est enterré aux 3/4 de sa hauteur, dans du sable contenu dans un creuset en terre dont on a coupé la partie supérieure; la figure 9 indique le dispositif employé. On place un bec

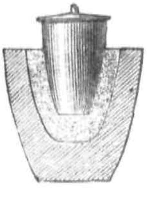


Fig. 9.

de gaz sous le creuset de manière à ce que le creuset extérieur atteigne le rouge et on maintient cette température, pendant une demi-heure, en soulevant de temps en temps le couvercle; il faut à la fin de l'opération qu'il ne se dégage plus aucune trace de vapeur blanche; il est indispensable, dans tous les cas, de chauffer aussi longtemps que des vapeurs blanches apparaissent lorsqu'on soulève le couvercle. — On laisse refroidir, on dissout le contenu du creuset dans l'eau, on lave et on amène le volume à 100 centimètres cubes; on agite, on prend 20 centimètres cubes du liquide, on les verse dans un verre à précipité de 200 centimètres cubes et on ajoute 40 centimètres cubes d'eau et 5 gouttes de la solution de chromate de potasse, puis, à l'aide de la burette graduée, on verse le nitrate d'argent jusqu'au moment où la teinte rouge brique se communique à la masse du liquide. — Le volume de liqueur d'argent employé est multiplié par 5 pour ramener à 1 gramme; on retranche de ce résultat le chiffre obtenu dans le premier dosage. — La différence, exprimée en centimètres cubes, multipliée par 0,479, donne la quantité de nitrate de soude réel contenue dans le produit essayé.

Préparation de la liqueur titrée d'argent. — On dissout $9^{gr},586$ de nitrate d'argent pur et fondu dans de l'eau, on complète le volume à un litre; 1 centimètre cube de cette liqueur équivaut à $0^{gr},002$ de chlore ou à $0^{gr},00479$ d'azotate de soude.

§ 6. — DOSAGE DE L'AZOTE ORGANIQUE PAR LA CHAUX SODÉE DANS UN ENGRAIS RICHE NE CONTENANT PAS DE NITRATE (EX. SANG DESSÉCHÉ).

L'azote qui se trouve à l'état organique dans les engrais se transforme en ammoniaque lorsqu'on chauffe la matière avec de la chaux sodée. Cette réaction est la base du procédé d'analyse dont il est ici question.

Dans un tube de verre vert T (fig. 10) bien nettoyé et fermé par un bout, ayant 35 à 40 centimètres de longueur, on met d'abord sur une longueur de 2 centimètres de l'oxalate de chaux, puis sur 5 centimètres de longueur de la chaux sodée en petits fragments et on y introduit un mélange, fait dans un mortier, de 0gr,5 de ma-

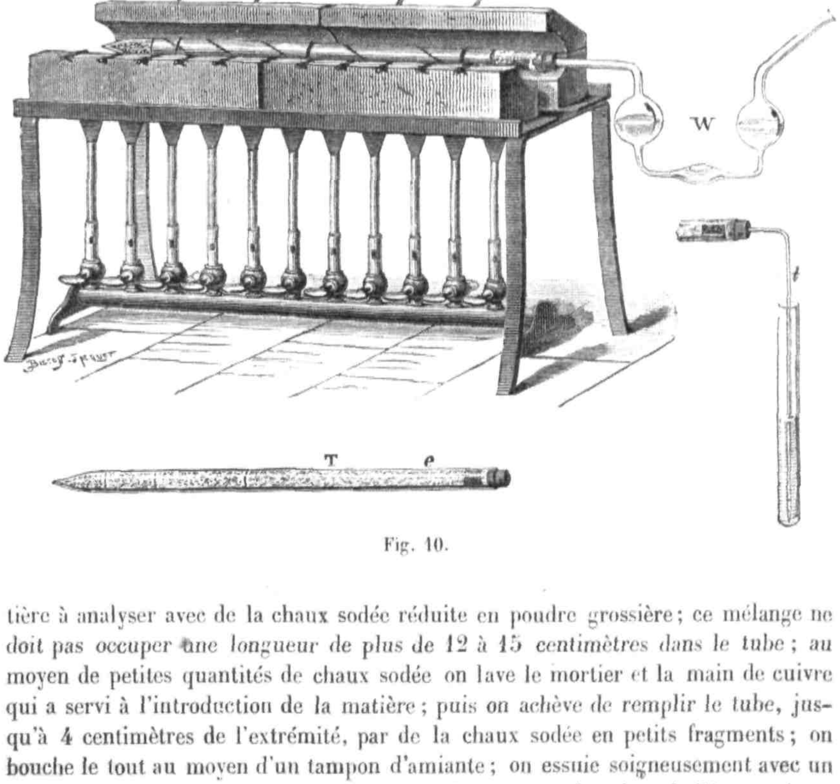


Fig. 10.

tière à analyser avec de la chaux sodée réduite en poudre grossière; ce mélange ne *doit pas occuper une longueur de plus de 12 à 15 centimètres dans le tube*; au moyen de petites quantités de chaux sodée on lave le mortier et la main de cuivre qui a servi à l'introduction de la matière; puis on achève de remplir le tube, jusqu'à 4 centimètres de l'extrémité, par de la chaux sodée en petits fragments; on bouche le tout au moyen d'un tampon d'amiante; on essuie soigneusement avec un papier le bord intérieur du tube et on bouche avec un bouchon de liège, puis on enroule autour du tube une bande de clinquant en laissant libres les 2 extrémités du tube sur une longueur de 4 centimètres; on fixe le clinquant au moyen de fils de cuivre tordus, on remplace le bouchon de liège par un bouchon de caoutchouc portant un tube *t*, recourbé à angle droit et très étiré à sa partie la plus longue. On place le tube sur une grille à gaz ou à charbon, puis on engage l'extré-

mité étirée du tube abducteur dans un tube à essai de grande dimension dans lequel on met 10 centimètres cubes de liqueur acide normale et 10 centimètres cubes d'eau en même temps qu'on colore par 6 gouttes de teinture de tournesol; la partie effilée doit plonger jusqu'au fond du tube à essai. On peut encore employer un tube à boule de Will et Warrentrapp W, mais l'usage de ce tube ne nous paraît pas commode.

On commence à chauffer l'extrémité *e*, du tube; lorsque cette partie est rouge, on avance progressivement vers la partie où se trouve la matière, en allumant les becs, ou approchant les charbons, de manière à obtenir un dégagement de bulles qui soit régulier et pas trop précipité. On continue ainsi jusqu'à ce que toute la matière soit décomposée, en chauffant de manière à ce que le tube arrive à la température du rouge sombre, qu'il faut maintenir jusqu'à la fin de l'opération, mais sans la dépasser; finalement, lorsque le dégagement de gaz a presque cessé, on commence à chauffer peu à peu la partie dans laquelle se trouve l'oxalate de chaux destiné à fournir de l'hydrogène, qui chasse les dernières traces d'ammoniaque.

Lorsque tout dégagement de gaz a cessé, on dirige, au moyen d'une pissette, un jet d'eau froide sur la partie *e* du tube, en tenant à la main le tube abducteur et le tube à essai. Le tube en verre vert se brise; on détache le bouchon, on lave le tube abducteur à l'intérieur et à l'extérieur, en recevant les eaux de lavage dans le tube à essai; tout le liquide est ensuite transvasé dans un verre à dosage, on lave et on procède au titrage au moyen de la liqueur de potasse, comme s'il s'agissait de doser l'ammoniaque. — On prend de même le titre de 10 centimètres cubes d'acide normal et on fait le calcul de la même manière. On se souvient que 10 centimètres cubes d'acide normal correspondent à 0,175 d'azote.

Il arrive que, lorsque l'engrais contient des sels ammoniacaux, une partie de l'ammoniaque se dégage pendant qu'on fait le mélange dans le mortier. Dans ce cas il faut procéder très rapidement et avoir d'avance la chaux sodée toute pulvérisée.

Préparation de la chaux sodée. — Dans une terrine en grès on met 600 grammes de chaux éteinte en poudre et on verse dessus une solution faite en dissolvant 260 grammes de soude caustique dans 250 centimètres cubes d'eau, on fait une pâte qu'on introduit dans un creuset en terre et qu'on chauffe au rouge; on fait sortir la matière encore chaude du creuset; on la concasse rapidement dans un mortier de cuivre de manière à avoir des grains de la grosseur d'un pois environ et qui ne soient pas trop mélangés de poudre; on enferme cette matière encore chaude dans un flacon bien bouché.

M. Aubin prépare la chaux sodée de la manière suivante : On dissout 300 grammes de soude dans 300 grammes d'eau chaude, puis on verse cette solution sur 600 grammes de chaux vive concassée. — La partie liquide est immédiatement décantée; puis on laisse la chaux se déliter. — Lorsqu'elle est complètement réduite en poudre, on y incorpore le liquide décanté et on opère un mélange intime. — Par cette manière d'opérer, on obtient une matière pulvérulente, et non pâteuse, qu'on peut conserver dans des flacons bien bouchés. Pour s'en servir, on la chauffe comme précédemment au rouge sombre dans un creuset en fer. — Cette chaux

sodée réagit mieux sur les matières organiques à cause de sa plus forte alcalinité et on est plus sûr, en l'employant, de transformer en totalité l'azote de la matière en ammoniaque.

Préparation de l'oxalate de chaux. — Dans une petite bassine en cuivre on met 100 grammes d'acide oxalique; on y ajoute, en faisant bouillir, assez d'eau pour tout dissoudre, puis on y jette par petites portions de la chaux éteinte en poudre, en remuant constamment, jusqu'à ce que le papier de tournesol indique qu'il y a de la chaux en excès; on évapore d'abord à feu nu, en agitant fortement, puis on achève la dessiccation au bain de sable; on met la matière desséchée dans un flacon bien bouché.

§ 7. — DOSAGE DE L'AZOTE ORGANIQUE DANS UN ENGRAIS PAUVRE EN AZOTE NE CONTENANT PAS DE NITRATE.

Le dosage par la chaux sodée s'effectue facilement sur les engrais qui ne contiennent pas de nitrates. C'est le cas que nous supposons encore ici, mais en considérant un engrais qui soit moins riche en azote que le précédent.

On opère sur 1 gramme de matière; on procède exactement comme à l'article précédent, avec cette seule différence qu'on substitue, à l'acide titré normal, l'acide titré décime, et qu'on se sert d'eau de chaux pour faire la saturation de l'acide.

Comme il peut arriver que l'engrais soit plus riche en azote qu'on ne pensait, et que, par suite, les 10 centimètres cubes d'acide décime pourraient se trouver saturés complètement, ce qui occasionnerait une perte d'ammoniaque, il est prudent d'ajouter dans le tube à essai quelques gouttes de teinture de tournesol qui montreraient, en virant au bleu, que l'acide est saturé; dans ce cas, pour ne pas perdre l'opération, il faudrait ajouter aussitôt 10 autres centimètres cubes d'acide décime et achever l'opération comme précédemment. On tient compte par le calcul des 10 centimètres cubes d'acide décime ajoutés en plus.

Exemple de calcul. Il a fallu $26^{cc},5$ d'eau de chaux pour saturer 10 centimètres cubes d'acide titré; la matière contenait plus d'azote que n'en pouvaient absorber les 10 centimètres cubes d'acide placés dans le tube à essai, et on a dû en rajouter 10 autres centimètres cubes. Pour opérer la saturation de cette liqueur il a fallu $18^{cc},5$ d'eau de chaux. La quantité d'azote sera la suivante :

$$\frac{26,5 + (26,5 - 18,5)}{26,5} \times 0,0175.$$

§ 8. — DOSAGE DE L'AZOTE DANS DES SUBSTANCES PEU HOMOGÈNES ET DIFFICILES A PULVÉRISER (PROCÉDÉ DE M. GRANDEAU).

Il peut arriver que l'engrais azoté soit en morceaux difficiles à diviser et de

nature différente : tel est le cas des déchets de draps, de cuirs, de laines, etc.; il est alors impossible d'obtenir un mélange homogène sur lequel on puisse prélever la quantité de matière destinée à l'analyse. Dans ce cas on traite, dans une capsule de porcelaine 50 grammes de la matière à analyser, par une quantité d'acide sulfurique concentré suffisante pour imprégner toute la masse; on chauffe au bain de sable, en remuant fréquemment, jusqu'à ce que la désagrégation soit complète; alors on ajoute, par petites portions, de la craie finement pulvérisée, jusqu'à ce qu'on ait obtenu une masse solide qu'on broie dans un mortier et qu'on mélange avec soin. On prend le poids de la poudre ainsi obtenue dont on pèse la 50e partie pour l'analyse; on opère ainsi sur une matière correspondant à 1 gramme de l'engrais à essayer. Cette partie est traitée par la chaux sodée comme s'il s'agissait d'un dosage ordinaire; là encore, suivant la richesse supposée de l'engrais, on emploie l'acide sulfurique titré normal ou l'acide décime. Cette méthode ne serait pas applicable aux cas où il y aurait des nitrates.

§ 9. — DOSAGE DE L'AZOTE PAR LA MÉTHODE DE KJELDAHL.

Cette méthode se recommande par la rapidité de son exécution et par la facilité avec laquelle on peut mener de front un grand nombre de dosages.

Le principe est le suivant : transformation de l'azote organique en azote ammoniacal, au moyen de l'acide sulfurique additionné soit de sulfate de cuivre déshydraté, soit d'oxyde rouge de mercure, soit de mercure métallique, ajoutés dès le commencement. On distille ensuite le liquide avec une lessive de soude, libre de toute trace de carbonate, obtenue par l'ébullition avec de la baryte hydratée. Le titrage de l'ammoniaque se fait à la manière habituelle, à l'aide d'acide sulfurique titré.

Cette méthode n'est pas applicable dans le cas où il y a des nitrates.

Si toutefois l'engrais renferme moins de 1 pour 100 d'azote sous la forme de nitrate, on peut employer la méthode Kjeldahl, en prenant la précaution d'ajouter à l'acide sulfurique 1 pour 100 d'huile qui forme, avec l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux. Ce dernier sert alors à la réduction de l'acide nitrique.

L'attaque par l'acide se fait dans des ballons de 200 à 250 centimètres cubes de capacité. On introduit la matière, soit en général 0gr,5, et on ajoute 0gr,7 d'oxyde de mercure, ou encore 1 ou 2 grammes de mercure métallique, ou encore un peu de sulfate de cuivre anhydre (pour les fourrages très riches en matières grasses, on met un peu de paraffine pure, afin d'empêcher le boursouflement); puis on verse sur le tout 20 centimètres cubes d'acide sulfurique pur et monohydraté. On commence par chauffer doucement, puis plus fort; on maintient l'ébullition jusqu'à ce que le liquide soit devenu *tout à fait limpide et clair;* il n'est pas nécessaire qu'il soit complètement décoloré; les ballons sont placés inclinés sur un support de toile métallique. On peut disposer l'appareil de manière à pouvoir chauffer un certain nombre de ballons à la fois. On peut placer dans le goulot de ces ballons une petite boule de verre qui empêche, d'une part, une évaporation trop forte de l'acide, et de l'autre, toute perte de matière par projection. La figure 11 montre ce dispositif.

Le liquide étant devenu tout à fait clair à froid, on ajoute avec précaution un

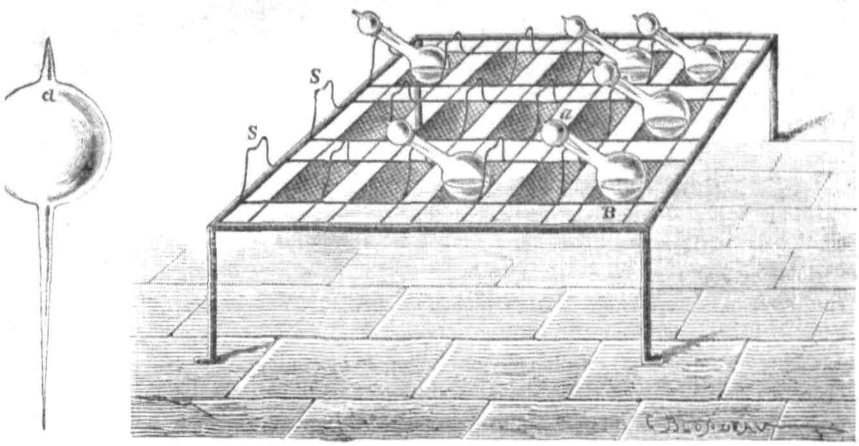


Fig. 11.

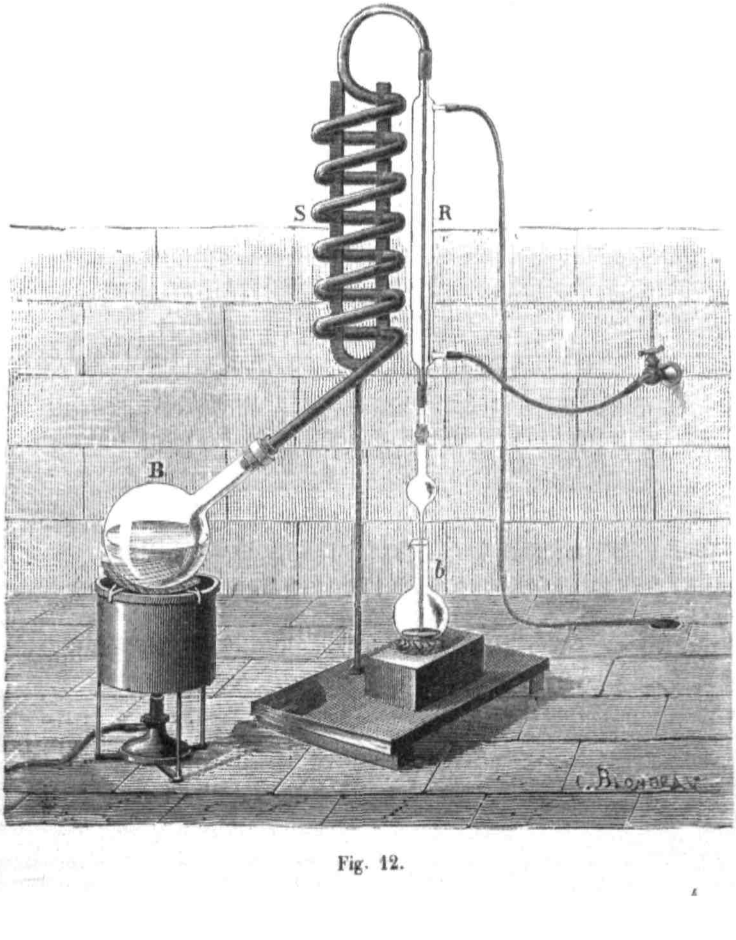


Fig. 12.

peu d'eau, puis en plus ample quantité, jusqu'à ce qu'on en ait mis 100 centimètres cubes.

On agite convenablement, afin de faire dissoudre complètement le sel de mercure qui a pu rester au fond, et on transvase dans le ballon de distillation, en lavant à différentes reprises.

Les ballons de distillations sont d'une contenance de près d'un litre.

On ajoute au liquide de la lessive de soude en quantité telle qu'elle soit en excès sur l'acide sulfurique. On a ainsi 200-250 centimètres cubes de liquide final. Parfois on ajoute un peu de zinc pour avoir par le dégagement d'hydrogène une ébullition plus tranquille, et on distille en recueillant l'ammoniaque qui se dégage dans de l'acide sulfurique titré.

Pour éviter que des projections n'entraînent de la soude dans le liquide distillé, on se sert de l'appareil de M. Boussingault, ou mieux de celui de M. Schlœsing, avec les modifications que M. Aubin y a apportées (fig. 12).

Lorsque le produit à analyser contient des nitrates, on peut se débarrasser de ceux-ci en chauffant la matière avec du protochlorure de fer additionné d'acide chlorhydrique, et en évaporant jusqu'à sec; cette opération peut se faire dans le ballon même dans lequel se fera l'attaque par l'acide sulfurique.

La quantité de matière sur laquelle on doit opérer est en général de $0^{gr},5$; pour les matières pauvres en azote, on peut cependant prendre 1 gramme. Lorsqu'on opère sur des liquides, vin, bière, lait, etc., on prend de ceux-ci un volume tel que la quantité de matière fixe soit comprise entre $0^{gr},5$ et 1 gramme.

Addition au procédé ***Kjeldahl.*** — Une petite modification, introduite par M. Joldbauer, de Munich, permet de doser l'azote simultanément sous les trois états et de remplacer ainsi la méthode de M. Dumas par celle de M. Kjeldahl. Elle consiste à réduire préalablement l'acide nitrique en ammoniaque et à continuer l'analyse suivant la méthode ordinaire.

On traite la matière [1] par 20 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, contenant $2^{cc},5$ d'acide phénylsulfurique [2]; dès qu'elle est dissoute, on ajoute peu à peu 2 à 3 grammes de zinc pulvérisé; il importe de maintenir le ballon dans un bain froid, afin d'éviter qu'il ne s'échauffe (surtout en présence d'une certaine quantité de chlore).

Après un repos d'une heure et demie à deux heures, on ajoute le mercure et on continue comme il est indiqué ci-dessus.

La méthode ainsi modifiée est déjà appliquée avec succès par les stations de Halle et de Bonn. On trouve toujours facilement, par différence, l'azote sous l'un ou l'autre état.

Ajoutons que dans ces deux stations on distille sans employer de réfrigérant. La

[1] Il vaut mieux encore la traiter par 30 centimètres cubes d'un mélange préparé une fois pour toutes et contenant 200 grammes d'anhydride phosphorique par litre d'acide sulfurique; les ballons, est vrai, se détériorent assez vite, mais l'opération exige moins de temps.

[2] Pour obtenir l'acide phénylsulfurique, M. Joldbauer ajoute 50 grammes de phénol à de l'acide sulfurique concentré, en amenant le liquide total à 100 centimètres cubes; on remarquera qu'il y a excès d'acide sulfurique qui sert à retenir l'eau mise en liberté, et qui du reste ne peut causer aucun inconvénient dans la suite, puisque le procédé Kjeldahl repose sur l'attaque de la matière par l'acide sulfurique.

distillation s'effectue en dix minutes, dès que l'ébullition commence. Nous avons pu, du reste, nous convaincre qu'il ne restait pas de traces d'ammoniaque dans le résidu de la distillation.

§ 10. — DOSAGE DE L'AZOTE SOUS SES TROIS ÉTATS DANS UN ENGRAIS COMPLEXE.

Le cas se présente fréquemment, dans la pratique, d'avoir à déterminer dans un même engrais l'azote à l'état de nitrate, à l'état d'ammoniaque et à l'état d'azote engagé dans des combinaisons organiques. Le dosage de l'azote en bloc ne pourrait se faire qu'au moyen de la méthode en volume que nous décrivons plus loin ou par la méthode de Ruffle. Le procédé ordinaire par la chaux sodée ne donnerait que des indications erronées ; il est souvent nécessaire de séparer ces diverses formes de l'azote pour les doser isolément, d'autant plus que leur valeur commerciale n'étant pas la même, il est indispensable, pour fixer la valeur de l'engrais, d'y déterminer la proportion de chacune d'entre elles.

Dosage de l'azote nitrique. — Pour cela on prend 66 grammes de matière qu'on triture dans un mortier avec un peu d'eau ; on épuise par l'eau, en décantant la liqueur dans un ballon jaugé d'un litre et lavant le résidu un grand nombre de fois jusqu'à ce qu'on ait complété le volume d'un litre, on continue le dosage comme il a été dit paragraphe 4, chapitre IV.

Dosage de l'ammoniaque. — On introduit 1 gramme d'engrais dans l'appareil à distillation de M. Schloesing, on y ajoute 200 centimètres cubes d'eau et 1 gramme de magnésie calcinée ; on distille en recueillant dans l'acide sulfurique titré comme il a été dit paragraphe 1, chapitre IV. Si l'engrais est riche en ammoniaque on emploie l'acide titré normal, s'il est pauvre on emploie l'acide au dixième.

Dosage de l'azote organique. — L'azote organique se trouve généralement dans les engrais en même temps à l'état soluble et à l'état insoluble ; on dose cet azote sous une seule forme ; mais comme il y a lieu, pour pouvoir opérer ce dosage, d'éliminer complètement les nitrates, on perdrait l'azote organique soluble, si l'on procédait par des lavages à l'eau.

Voici comment il convient de procéder : dans une capsule à fond plat de 9 centimètres de diamètre, on met 2 grammes d'engrais à essayer ; on y ajoute 10 centimètres cubes de liqueur de protochlorure de fer et 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on recouvre la capsule d'un entonnoir pour éviter les projections et et on porte rapidement à l'ébullition qu'on maintient jusqu'à ce que les vapeurs nitreuses soient complètement éliminées ; puis on évapore à sec, au bain de sable, en s'arrêtant au moment où les vapeurs acides cessent de se dégager ; il est important de ne pas prolonger inutilement l'action du feu, afin de ne pas volatiliser les sels ammoniacaux, puis on ajoute dans la capsule 4 grammes de craie pulvérisée, on mélange la masse de manière à obtenir une poudre qui se détache facilement et on enlève soigneusement la matière de la capsule. — Cette matière est introduite dans le tube à chaux sodée avec les précautions qu'on a indiquées plus

haut. — Il est nécessaire de laver la capsule à plusieurs reprises avec un peu de chaux sodée; comme cette matière est assez volumineuse, il y a lieu d'employer un tube de 40 à 45 centimètres de longueur; on conduit l'opération comme dans un dosage ordinaire. Dans ces opérations on n'a pas éliminé l'ammoniaque. L'azote trouvé représente donc la somme de l'azote organique et de l'azote ammoniacal. — Comme on a déterminé ce dernier isolément, on le retranche du chiffre trouvé dans cet essai et on obtient ainsi l'azote qui existe à l'état organique.

§ II. — DOSAGE DE L'AZOTE TOTAL DES ENGRAIS (MÉTHODE RUFLE MODIFIÉE PAR CRISPO).

Lorsque les engrais contiennent des nitrates, en même temps que de l'azote organique et ammoniacal, la méthode par la chaux sodée ne conduit pas à un bon résultat, parce que tout le nitrate n'est pas transformé en ammoniaque. On s'expose donc, même alors qu'il y a une quantité notable de matière organique, ou qu'on a ajouté des matières carbonées telles que du sucre ou de l'acide oxalique, à ne pas transformer intégralement l'azote du nitrate en azote ammoniacal; le dosage donne par suite des résultats trop bas. On recourt généralement dans ce cas, à la *méthode qui consiste à recueillir l'azote en volume, en employant la méthode de* M. Dumas ou celle de M. Schlœsing. Mais on sait que cette opération est longue et délicate, et surtout qu'elle n'est pas à la portée des praticiens; il y a donc grand intérêt à trouver une méthode analogue à celle qui consiste dans l'emploi de la chaux sodée, mais transformant tout l'azote en ammoniaque et qui peut être mise entre les mains de personnes peu expérimentées.

On a proposé un grand nombre de moyens pour arriver à ce résultat, en ajoutant du sucre, ou de l'acide oxalique, des oxalates, ou enfin des substances carbonées diverses, au mélange de matière et de chaux sodée. On peut arriver au résultat désiré lorsque les nitrates sont peu abondants; mais ces méthodes n'offrant pas de garanties suffisantes, ne sont jamais entrées dans la pratique. M. Ruffle a proposé une méthode que nous décrivons, avec les modifications que M. Crispo a faites.

Cette méthode consiste dans l'addition, dans le tube à chaux sodée, d'hyposulfite de soude et d'un mélange de fleur de soufre et de charbon de bois. La chaux sodée est analogue à celle qu'on emploie ordinairement. D'un autre côte on prépare un mélange de 200 parties d'hyposulfite de soude cristallisé et de 100 parties de chaux sodée et un autre mélange de parties égales de fleur de soufre et de charbon de bois pulvérisé; ce dernier ayant été préalablement calciné en vase clos à une température élevée.

On emploie un tube de verre fermé par un bout, d'environ 45 centimètres de long; on place au fond environ 5 grammes du mélange d'hyposulfite et de chaux sodée, puis 1 gramme de la matière à analyser, mélangée intimement avec 1 à 2 grammes du mélange de soufre et de charbon et une trentaine de grammes de mélange d'hyposulfite et de chaux sodée. On ajoute par-dessus 5 ou 6 grammes de ce dernier mélange, on achève de remplir le tube avec de la chaux sodée et on place un tampon d'amiante au bout. Le dosage est conduit exactement comme si l'on opérait avec la chaux sodée seule. Mais cette méthode nécessite une correction; on

a remarqué qu'elle donnait généralement une quantité un peu trop élevée. Il est donc nécessaire, chaque fois qu'on se sert de nouveaux réactifs, de faire un essai à blanc, dans lequel on emploie, à la place de la substance à analyser, 1 gramme de sucre pur, et on retranche de chacun des résultats obtenus cette correction, avant de faire les calculs.

Il se forme en effet de petites quantités d'ammoniaque dans le dosage à blanc, soit à cause de l'impureté des réactifs, soit, ce qui est moins probable, par suite de la combinaison de l'azote de l'air avec l'hydrogène naissant. Quant à l'hydrogène sulfuré qui se dégage, il ne paraît pas avoir d'influence sur le titrage des liqueurs.

Nous ne recommandons toutefois que, sous toutes réserves, ce procédé d'analyses qui paraît susceptible de plus grands perfectionnements.

§ 12. — DOSAGE DE L'AZOTE EN VOLUME. — MÉTHODE DE M. DUMAS, TELLE QU'ELLE EST EMPLOYÉE AU LABORATOIRE DE M. BOUSSINGAULT.

Lorsque l'azote se trouve à divers états dans une substance et qu'on ne veut pas faire de distinction entre ces divers états, on peut employer une méthode qui permette de doser, dans une seule opération, l'azote total de la matière. Dans ce but on transforme en azote libre et on mesure en volume. On prend un tube en verre vert bouché à un bout, de 1 mètre de long, on place dans le fond du bicarbonate de potasse cristallisé, en petits morceaux, sur une longueur d'environ 20 centimètres, puis de l'oxyde de cuivre sur une longueur de 5 centimètres; et enfin le mélange, fait dans un mortier, de 1 gramme de matière à analyser avec 30 ou 40 grammes d'oxyde de cuivre fin et une dizaine de grammes de cuivre divisé, obtenu en réduisant l'oxyde par l'hydrogène; on verse par-dessus de l'oxyde de cuivre sur une longueur de 25 à 27 centimètres et du cuivre réduit également sur une longueur d'au moins 25 centimètres. Après le cuivre vient de nouveau une couche d'oxyde de cuivre de 5 centimètres de longueur et finalement un tampon d'amiante; le tube est muni d'un très bon bouchon de caoutchouc portant un tube recourbé, d'environ 90 centimètres de longueur dont l'extrémité recourbée plonge dans une cuve à mercure. Le tube en verre vert est entouré d'une feuille de clinquant, excepté à la partie qui contient le bicarbonate de potasse. On le pose sur une grille à gaz ou à charbon, de telle sorte que la partie non recouverte de clinquant soit en dehors de la grille (fig. 13).

L'appareil étant ainsi disposé, on chauffe au moyen d'une lampe à alcool l'extrémité A, de manière à produire par la décomposition du bicarbonate de potasse un dégagement d'acide carbonique, destiné à chasser tout l'air contenu dans le tube; on maintient le dégagement assez longtemps, mais en ayant soin de ne pas décomposer plus de la moitié du bicarbonate. Pour s'assurer que tout l'air a été expulsé et que l'appareil est entièrement rempli d'acide carbonique, on reçoit une partie du gaz qui se dégage dans une cloche remplie de mercure, dans laquelle on a mis une lessive de potasse. Si le gaz est absorbé intégralement par la potasse et qu'il ne reste que des bulles de gaz inappréciables, on peut regarder le tube comme complètement purgé d'air; si au contraire il restait sensiblement de gaz non absorbé,

il faudrait prolonger le dégagement d'acide carbonique. Le balayage étant suffisant, on place sur la cuve à mercure, au-dessus du tube à dégagement, une cloche assez large, d'au moins 300 centimètres cubes de capacité, remplie de mercure et contenant 30 à 40 centimètres cubes de dissolution de potasse au 1/3 ; la cloche peut être remplacée par un flacon. On commence par chauffer la partie antérieure du tube, en évitant l'échauffement de la partie où se trouve la matière. Lorsque

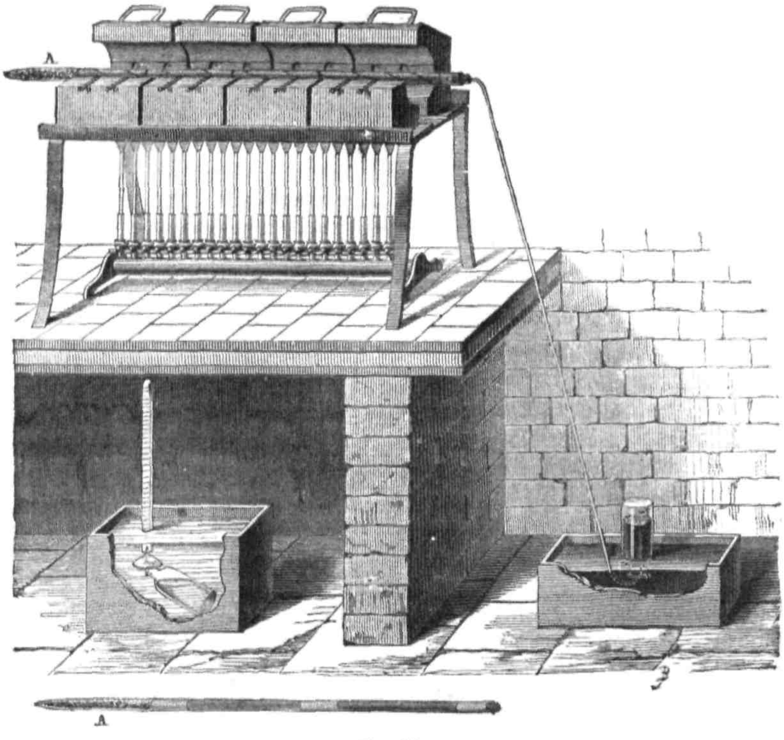


Fig. 13.

la partie chauffée est arrivée au rouge, on commence à allumer sous la matière, en allant graduellement, de manière à obtenir dans la cloche un dégagement lent mais continu de gaz ; on pousse la température au rouge, en chauffant jusque vers l'extrémité, mais sans élever la température de la partie qui contient le bicarbonate. On maintient le rouge aussi longtemps que des bulles de gaz se rendent sous la cloche. Lorsque tout dégagement de gaz a cessé, on procède au balayage destiné à réunir dans la cloche tout l'azote qui peut rester dans le tube.

Dans ce but on provoque de nouveau, au moyen de la lampe à alcool, un dégagement d'acide carbonique, en le réglant de telle sorte que l'acide carbonique soit absorbé par la potasse à mesure qu'il se rend sous la cloche; le dégagement d'acide carbonique est maintenu pendant environ un quart d'heure. Tout l'azote se trouve ainsi réuni dans la cloche, en même temps qu'une petite quan-

tité de bioxyde d'azote, qui se forme accidentellement dans cette opération. On attend pendant un quart d'heure environ, pour permettre à l'acide carbonique d'être absorbé complètement, puis on transporte la cloche sur une terrine contenant de l'eau et on laisse écouler lentement le mercure, de même que la potasse contenue dans la cloche et qui se trouvent ainsi remplacés par de l'eau.

Lorsque la cloche est complètement purgée, on la porte dans la cuve à eau et, au moyen d'un entonnoir, on transvase le gaz dans une cloche graduée en dixièmes de centimètre cube, également remplie d'eau. Tout le gaz étant ainsi introduit, on lit son volume en plongeant la cloche dans un verre profond et amenant le niveau de l'eau extérieure au niveau de l'eau dans la cloche; on prend en même temps la température de l'eau et la hauteur barométrique. On a ainsi le volume d'azote, qui peut être éventuellement augmenté par une petite quantité de bioxyde d'azote. Comme le bioxyde d'azote occupe un volume double de celui de l'azote qu'il contient, il faut déterminer sa proportion et retrancher, du gaz total obtenu, la moitié du bioxyde d'azote trouvé.

Pour cela on transporte la cloche sur la cuve à mercure ; en l'inclinant doucement, on en fait sortir la plus grande partie de l'eau qu'elle contient, de manière à ce que cette eau soit remplacée par du mercure, mais en ayant grand soin d'éviter la sortie du gaz; puis on introduit sous le mercure un cristal de sulfate de protoxyde de fer; on agite la cloche pour qu'il se dissolve dans l'eau qui restait dans la cloche et on laisse en contact pendant 24 heures. Au bout de ce temps, le bioxyde d'azote est absorbé; on porte la cloche de nouveau sur l'eau pour laisser écouler le mercure et la solution de sulfate de fer, puis on lit le volume comme précédemment. On prend encore la température et la pression et on ramène, par le calcul, à 0° et à $0^{m},76$, les deux lectures de gaz. La différence représentant le bioxyde d'azote est divisée par deux et cette moitié retranchée de la première lecture. On obtient ainsi en volume l'azote contenu dans 1 gramme de matière; par le calcul on ramène au poids.

§ 13. — DOSAGE DE L'AZOTE TOTAL (PROCÉDÉ DE M. PAGNOUL).

Ce procédé, qui se recommande par une grande simplicité et par le peu de temps qu'il exige, est une modification de la méthode de M. Dumas. Dans un tube en verre vert T (fig. 14), d'environ 70 centimètres de longueur, étiré en pointe relevée à l'une de ses extrémités, on place, sur une longueur de 3 ou 4 centimètres, de l'oxyde de cuivre, puis, sur une longueur de 20 centimètres à peu près, un mélange d'oxyde de cuivre et de la matière à analyser; suivant la richesse présumée de la matière en azote, on en prend $0^{gr},5$ ou 1 gramme; après ce mélange on place encore, sur 1 décimètre de longueur, de l'oxyde de cuivre, et on achève de remplir le tube avec du cuivre venant de l'oxyde réduit; on termine par une colonne d'oxyde de cuivre de 5 centimètres. Ce tube est entouré de clinquant et placé sur une grille à combustion. La partie étirée E du tube est reliée, par un caoutchouc muni d'une pince, à un générateur d'acide carbonique G. L'extrémité ouverte du tube porte un bouchon dans lequel est fixé un tube, recourbé presque à angle droit et dont la

branche verticale a 20 ou 25 centimètres de longueur. Ce tube se relie par un caoutchouc, muni d'une pince P, à un mesureur C, destiné à recueillir l'azote; ce mesureur, qui a une capacité d'environ 100 centimètres cubes, et qui est gradué en fractions de centimètres cubes, porte à la partie inférieure un tube latéral *b*, destiné

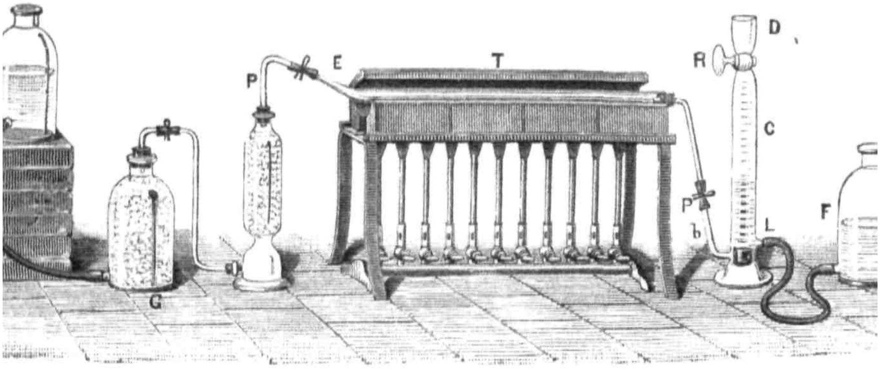


Fig. 14.

à amener les gaz; on introduit du mercure de manière à dépasser de quelques millimètres l'orifice de ce tube. Un autre tube latéral L se trouve placé à 2 ou 3 centimètres plus haut et communique, au moyen d'un caoutchouc long et mobile, avec un flacon F tubulé dans le bas et contenant une solution de potasse. La partie supérieure du mesureur porte un robinet R, surmonté d'un entonnoir D.

Tout l'appareil étant ajusté, le mesureur ayant son robinet R ouvert et ne contenant pas de potasse, on détermine le passage de l'acide carbonique de manière à balayer les gaz. Au bout d'un certain temps, lorsqu'on juge que tout l'air a été chassé, on ferme le robinet R, et on arrête le dégagement de l'acide carbonique; puis on soulève le flacon F de manière à faire entrer la potasse dans le mesureur; si l'air a été chassé complètement, l'absorption du gaz a été complète; on peut, d'ailleurs, l'activer en versant dans l'entonnoir D une solution concentrée de potasse et ouvrant légèrement le robinet R. Cette potasse s'introduit dans le mesureur en coulant le long des parois et détermine ainsi une absorption plus rapide. Si le gaz n'était pas complètement absorbé, cela montrerait que l'air n'a pas été chassé en totalité, et il faudrait continuer le balayage par l'acide carbonique.

Le mesureur étant complètement rempli de potasse et le dégagement d'acide carbonique étant arrêté, la pince E' étant fermée, on chauffe au rouge la partie du tube contenant le cuivre métallique et l'oxyde de cuivre, puis on attaque graduellement la matière, de manière à déterminer un dégagement lent et continu de gaz. Lorsque ce dégagement a cessé, et que, par suite, on peut regarder la combustion comme étant complète, on ouvre de nouveau la pince E' et on détermine un courant d'acide carbonique destiné à chasser tous les gaz dans le mesureur.

Si l'acide carbonique n'est pas absorbé assez rapidement, on use encore de l'artifice précédemment décrit, en introduisant de la potasse concentrée par le robinet R. Lorsque le volume des gaz non absorbables n'augmente plus, on arrête le dégage-

ment d'acide carbonique, on ferme la pince P, et, par l'entonnoir D, on fait couler dans le mesureur de l'eau dont on a pris la température; cette eau, coulant le long des parois du mesureur, communique sa température propre au gaz; puis on soulève le flacon F, de manière à faire coïncider le niveau du liquide dans le flacon avec celui du liquide dans l'intérieur du mesureur, et on lit le volume de gaz qu'on ramène à 0 et 760, après avoir pris la hauteur barométrique du moment.

Cette méthode s'applique surtout aux engrais complexes dans lesquels l'azote peut se trouver sous les trois états; il ne demande pas sensiblement plus de temps que le dosage de l'azote par la chaux sodée.

CHAPITRE V

MATIÈRES FERTILISANTES DIVERSES

§ 1. — ANALYSE D'UNE ÉCUME DE DÉFÉCATION.

Ces écumes contiennent de la chaux carbonatée, de petites quantités de potasse, d'acide phosphorique et d'azote avec un peu de matière organique.

On commence par y doser l'humidité en desséchant, à 100°, jusqu'à ce que le poids ne varie plus, 20 grammes de matière. 20 grammes sont calcinés pour détruire la matière organique et traités, dans un ballon de 1/2 litre, par de l'acide azotique jusqu'à cessation d'effervescence, puis on rajoute 30 centimètres cubes d'acide azotique et 15 centimètres cubes d'eau ; on fait bouillir pendant 1/4 d'heure, on filtre, on lave à plusieurs reprises le ballon et le filtre jusqu'à ce que la liqueur passée soit exactement au volume de 200 centimètres cubes. Après avoir opéré le mélange de la liqueur, on en prend 10 centimètres cubes à l'aide d'une pipette jaugée, on neutralise exactement par l'ammoniaque, on redissout par l'acide acétique le précipité formé, puis on y ajoute de l'oxalate d'ammoniaque qui précipite la chaux ; le dosage se fait comme il a été dit paragraphe 3, chapitre I.

Pour doser l'acide phosphorique on prend 50 centimètres cubes de la liqueur filtrée, qu'on évapore à 15 centimètres cubes à peu près, on y ajoute 5 centimètres cubes d'acide azotique et 20 centimètres cubes de molybdate d'ammoniaque. On laisse déposer pendant 12 heures dans un endroit chaud, mais où la température ne dépasse pas 40°. Le précipité jaune qui s'est formé est du phosphomolybdate d'ammoniaque. On prépare deux petits filtres plats en papier Berzélius d'un poids rigoureusement égal et dont l'un sert de tare à l'autre sur les deux plateaux d'une balance de précision. Ces deux petits filtres sont placés l'un dans l'autre et on verse dans le filtre intérieur la matière jaune, en lavant avec de l'eau contenant 5 pour 100 de son volume d'acide azotique. Lorsque le précipité est tout entier sur le filtre et que le lavage a été prolongé assez longtemps, on lave finalement le filtre 2 ou 3 fois avec quelques gouttes d'eau pure et on porte à l'étuve, en ayant soin de ne pas dessécher à une température supérieure à 75°. On sépare alors les deux filtres et on les porte sur la balance ; les poids qu'il faut rajouter du côté du filtre vide repré-

sentent le poids du phosphomolybdate d'ammoniaque qui, multiplié par 0,0438 donne le poids de l'acide phosphorique contenu dans 4 grammes de matière.

Dosage de la potasse. — 50 centimètres cubes de la liqueur filtrée sont évaporés à sec; on reprend par l'eau, on filtre et lave à plusieurs reprises, puis on ajoute de l'eau de baryte et on continue le dosage comme il a été dit paragraphe 15.

Dosage de l'azote. — L'azote est dosé par la chaux sodée; on opère sur 5 grammes de matière préalablement séchée, en employant l'acide sulfurique titré décime.

§ 2. — CENDRES ET CENDRES LESSIVÉES (CHARRÉES) EMPLOYÉES COMME ENGRAIS.

Les cendres contiennent comme substances utiles à l'agriculture, de la potasse, de l'acide phosphorique, de la chaux et de l'acide sulfurique.

Dosage de la potasse. — Lorsqu'il s'agit de cendres de bois, ou en général de cendres riches en potasse, on prend 5 grammes de matière, on épuise par l'eau bouillante et, dans la solution obtenue, on verse de l'eau de baryte en léger excès, on filtre, on sépare par un peu de carbonate d'ammoniaque l'excès de baryte, on filtre à nouveau après ébullition; on chasse les sels ammoniacaux par la calcination au-dessous du rouge sombre; on ajoute 5 centimètres cubes d'acide azotique, 5 centimètres cubes d'acide perchlorique concentré et on évapore à sec. Le dosage de la potasse se continue par le lavage à l'alcool et la pesée du perchlorate.

Lorsque les cendres sont pauvres en potasse, on suit la même marche, mais en opérant, suivant la richesse présumée en potasse, sur 20, sur 50 ou même sur 100 grammes de matière; ce dernier cas est celui des cendres lessivées. En opérant sur de plus grandes quantités, il faut prolonger les lavages.

Dosage de l'acide phosphorique. — Ce corps est dosé à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, en opérant sur 5 grammes de matière et suivant le procédé indiqué pour les phosphates naturels; mais, comme il y a toujours dans les cendres des quantités notables de magnésie, il faut s'attendre à avoir, dès qu'on ajoute de l'ammoniaque, un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, qui ne se redissout pas dans le citrate d'ammoniaque et qui empêche d'avoir une liqueur tout à fait claire avant l'addition du chlorure de magnésium. Avec un peu d'habitude, on distingue aisément l'aspect de ce précipité cristallin, du précipité d'alumine et d'oxyde de fer et il n'y a pas lieu de s'en inquiéter. Le phosphate ammoniaco-magnésien est recueilli et pesé avec les précautions usuelles.

Le dosage de la chaux se fait comme dans une marne, en employant 2 à 5 grammes de matière.

L'acide sulfurique est déterminé également sur 5 grammes à l'état de sulfate de baryte, comme au paragraphe 1, chapitre I.

Certaines *cendres*, celles de houilles *pyriteuses* par exemple, peuvent contenir des sulfures, qu'on reconnaît au dégagement d'hydrogène sulfuré qu'y produisent

les acides. Ces cendres ne doivent être employées que lorsque par suite d'un séjour prolongé à l'air, les sulfures se sont transformés en sulfates. La même remarque s'applique aux chaux d'épuration du gaz.

§ 3. — POUDRES D'OS ET NOIRS.

Dans ces substances, on ne dose généralement que l'acide phosphorique et l'azote, mais dans quelques cas, il peut être important d'y déterminer la chaux et la magnésie.

L'azote se dose sur 1 gramme de matière par la chaux sodée et au moyen de l'acide sulfurique décime, lorsqu'il s'agit de noirs vierges de raffineries, de sucreries et de poudre d'os dégélatinés ; au moyen de l'acide normal lorsqu'on a affaire à des poudres d'os bruts.

Pour le dosage de l'acide phosphorique, on incinère 1 gramme de matière et on opère comme pour un phosphate naturel.

Le dosage de la chaux et de la magnésie se fait sur 1 gramme de matière calcinée d'après les méthodes usuelles paragraphe 5, chapitre I.

§ 4. — ANALYSE COMPLÈTE D'UN GUANO NATUREL.

Dans les guanos naturels on trouve principalement de la matière organique azotée, sous une forme éminemment assimilable, de petites quantités de sels ammoniacaux, rarement des nitrates ; on y rencontre toujours de l'acide phosphorique uni à la chaux ou à la magnésie et qui se trouve également dans un état très favorable à l'assimilation par les végétaux ; quelquefois de petites quantités de potasse.

Lorsque le guano est exempt de nitrate, ce qui constitue le cas le plus général, sinon unique, on dose l'azote total, au moyen de la chaux sodée, en opérant sur 1 gramme de matière et employant l'acide sulfurique titré normal. Il est indispensable de faire le mélange avec la chaux sodée aussi rapidement que possible, afin d'éviter des pertes dues à un dégagement d'ammoniaque.

Le dosage de l'ammoniaque se fait sur 1 gramme de matière au moyen de l'appareil de M. Schlœsing en mettant 300 centimètres cubes d'eau et 1 gramme de magnésie. On recueille l'ammoniaque dans de l'acide sulfurique titré décime.

Le dosage de la potasse s'effectue en incinérant 5 grammes de guano et en traitant les cendres par l'eau chaude ; on additionne d'un léger excès d'eau de baryte et puis de carbonate d'ammoniaque, on porte à l'ébullition, jusqu'à ce qu'on ne perçoive plus l'odeur de l'ammoniaque, on filtre et, dans le liquide filtré, on dose la potasse, comme il a été indiqué précédemment.

Il peut être important de déterminer l'ensemble des matières organiques ; dans ce but on dessèche, à 110°,5 grammes de guano ; la perte de poids représente l'humidité ; on calcine ensuite jusqu'à disparition complète du charbon, la nouvelle perte de poids représente l'ensemble des matières organiques et des substances volatiles.

Recherche de l'acide urique dans le guano. — Les guanos naturels contiennent généralement de l'acide urique et l'absence totale de cet acide doit faire penser que le guano n'est pas naturel. Pour connaître la présence de cet acide, on met quelques décigrammes de guano dans une capsule de porcelaine avec 5 ou 6 gouttes d'acide azotique concentré. On évapore cet acide avec précaution sur la flamme d'un bec de gaz, mais en évitant la surchauffe; sur le résidu sec, on verse 2 ou 3 gouttes d'ammoniaque et on évapore de nouveau à basse température. Quand il y a de l'acide urique, on voit se produire une belle coloration rose qui dénote la présence de ce corps. Cette réaction est souvent masquée par l'action de l'acide nitrique sur les matières organiques.

Les autres caractères d'un guano naturel sont d'ailleurs la richesse en matière organique azotée, l'odeur particulière qu'il dégage, la couleur jaune intense qu'il communique à l'eau, le dégagement d'ammoniaque qu'il produit à froid lorsqu'on le traite par un lait de chaux.

§ 5. — SELS BRUTS DE STASSFURT.

Ces sels généralement connus dans le commerce sous le nom de kaynite, constituent un engrais potassique naturel qui est assez fréquemment employé; ils sont essentiellement formés de chlorure de potassium, de chlorure de sodium et de chlorure de magnésium dans des proportions variables et contiennent en outre de petites quantités de sulfates de soude, de chaux et de magnésie.

Les éléments qu'ils convient d'y doser sont la potasse et la magnésie.

Dosage de la potasse. — 50 grammes de kaynite sont dissous dans l'eau et le volume est amené à 1 litre; on prend 20 centimètres cubes de cette solution on les introduit dans un ballon de 250 centimètres cubes de capacité et on y ajoute de l'eau de baryte jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. A ce moment on introduit une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque, en quantité telle que l'odeur de l'ammoniaque soit très perceptible. On porte à l'ébullition qu'on maintient aussi longtemps que l'odeur d'ammoniaque persiste, on filtre, on lave et on évapore à un petit volume, dans une capsule à fond plat, le liquide recueilli; on élimine les sels ammoniacaux par la calcination et on traite à deux reprises par 5 centimètres cubes d'acide azotique, en évaporant chaque fois à sec au bain de sable, puis on redissout dans un peu d'eau, et on ajoute l'acide perchlorique en continuant l'opération comme s'il s'agissait d'un chlorure de potassium.

Dosage de la magnésie. — 20 centimètres cubes de la liqueur primitivement préparée sont additionnés de 3 ou 4 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et ensuite d'un excès d'ammoniaque; le précipité qui peut se former est redissous par de l'acide citrique employé en quantité telle qu'il suffise à redissoudre le tout dans la liqueur restée ammoniacale; on ajoute alors 5 centimètres cubes d'une solution de phosphate de soude saturée à froid; on laisse reposer du jour au

lendemain en recouvrant le vase pour empêcher l'évaporation de l'ammoniaque, on recueille le phosphate ammoniaco-magnésien sur un filtre avec les précautions qui ont été indiquées précédemment; le poids de pyrophosphate de magnésie, obtenu par la calcination et multiplié par 0,361, donne la quantité de magnésie contenue dans 1 gramme de matière.

Dosage de l'acide sulfurique et du chlore. — Pour doser l'acide sulfurique, on prend 20 centimètres cubes de la liqueur primitive, on l'additionne de 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et on porte l'ébullition, puis on ajoute une solution de chlorure de baryum jusqu'à cessation de précipité, on maintient l'ébullition pendant quelques instants, on recueille le sulfate de baryte dans un filtre, on lave à l'eau bouillante et l'on pèse le sulfate de baryte après l'avoir calciné.

On dosera le chlore en opérant sur 10 centimètres cubes de liqueur correspondant à $0^{gr},5$ de matière, au moyen d'une liqueur titrée contenant $9^{gr},586$ de nitrate d'argent fondu dans 100 centimètres cubes d'eau. Cette solution est versée à l'aide d'une burette graduée dans la liqueur à essayer, qu'on a étendue d'eau et additionnée de 4 ou 5 gouttes de solution concentrée de chromate neutre de potasse, on agite constamment et on cesse de verser la liqueur titrée au moment où l'on aperçoit une couleur rouge-brique, indice de la précipitation complète du chlore. Chaque centimètre cube de liqueur versée correspond à $0^{gr},02$ de chlore.

§ 6. — VIDANGES, ENGRAIS FLAMAND, GADOUE, ETC.

Les matières désignés sous ce nom sont ordinairement sous forme d'un liquide plus ou moins épais, mélangé de matières solides. Leur masse est d'habitude peu homogène. Aussi la prise d'échantillon nécessite-t-elle des précautions spéciales. Il faut expédier au laboratoire un échantillon volumineux d'une dizaine de kilogrammes au moins, prélevé en opérant le mélange des matières à examiner aussi exactement que possible. Cet échantillon est divisé en deux parties : la partie liquide et la partie solide; on prend le poids de chacune de ces parties et on prélève sur chacune d'elles un poids de matières proportionnel à sa masse, après avoir transformé chacune en un lot homogène. Ces quantités pesées sont réunies et additionnées d'acide oxalique en poudre jusqu'à réaction nettement acide, ensuite évaporées à sec. Le résidu de l'évaporation intimement mélangé et broyé, s'il est nécessaire, est analysé, comme s'il s'agissait d'une poudrette.

§ 7. — ANALYSE DES POUDRETTES.

Les poudrettes se présentent généralement sous deux états : à l'état sec et à l'état humide; elles contiennent souvent une certaine quantité de leur azote sous forme d'ammoniaque; lorsqu'elles sont sèches, leur analyse s'effectue comme celle d'un guano; on y détermine l'ammoniaque, l'azote organique, l'acide phosphorique total et la potasse.

Mais lorsqu'elles sont humides, il faut au préalable les dessécher et pendant cette opération on risquerait de perdre de l'ammoniaque, si on n'avait pas soin d'ajouter au préalable, à la matière divisée, de l'acide oxalique en poudre dans la proportion de 2 pour 100, ou, ce qui est mieux, dans une proportion telle que le mélange rendu homogène garde une réaction nettement acide ; on peut alors évaporer sans crainte de perdre de l'ammoniaque, mais dans le calcul il faut tenir compte de l'acide oxalique ajouté.

On opère alors sur la matière sèche par les procédés ordinaires.

Souvent la poudrette est mélangée de substances diverses destinées à en augmenter les propriétés fertilisantes, par exemple des phosphates précipités, des superphosphates, etc. ; en appliquant à ce mélange la méthode au citrate d'ammoniaque, on n'obtient pas à l'état de dissolution dans ce réactif tout l'acide phosphorique que l'ont peut regarder comme assimilable, car il se produit du phosphate ammoniaco-magnésien, qui, quoique facilement utilisable par les végétaux, échappe à l'action dissolvante du réactif ammoniaco-citrique ; il faut dans ce cas prendre de grandes précautions, pour ne pas classer dans les phosphates insolubles au citrate et par suite regardés généralement comme moins assimilables, les produits qui, en réalité, peuvent être utilisés rapidement pour les plantes. Dans ce cas et dans les cas analogues, le citrate d'ammoniaque est donc un réactif infidèle et il n'y a pas lieu d'attribuer de la valeur aux résultats obtenus avec son emploi. Nous conseillons de diviser 1 gramme d'engrais dans un mortier et de délayer dans un peu d'eau ; on le verse alors dans un flacon bouché et on le fait séjourner avec de l'eau saturée d'acide carbonique, en agitant de temps en temps ; on décante le liquide et on remet une seconde et même une troisième fois sur le résidu d'eau saturée d'acide carbonique, qu'on laisse chaque fois agir pendant 12 heures au moins. Tous ces liquides sont évaporés à un petit volume, on y dose l'acide phosphorique par les méthodes ordinaires ; on obtient ainsi l'acide phosphorique soluble dans une eau chargée d'acide carbonique et qu'il convient de regarder comme facilement absorbée par les racines des plantes.

§ 8. — DÉBRIS ANIMAUX (CHAIR, SANG, MARCS DE COLLE, PAINS DE CRETON, CHIFFONS DE LAINE, RAPURES DE CORNES, ROGNURES DE PEAUX, ETC.).

Ces substances qui entrent fréquemment dans la pratique agricole, comme engrais azotés, sont particulièrement riches en azote et contiennent en outre, une certaine proportion d'acide phosphorique.

Ordinairement les matières sont peu homogènes, très difficiles à diviser et pour le dosage de l'azote, il convient de leur appliquer le traitement préalable pour l'acide sulfurique, tel qu'il a été décrit par M. Grandeau ; on s'arrange de manière à introduire dans le tube à chaux sodée, une quantité de substance qui corresponde à 5 décigrammes de la matière à analyser et on emploie l'acide sulfurique normal.

Le dosage de l'acide phosphorique s'effectue sur le résidu de l'incinération de 5 grammes de matière. On opère comme s'il s'agissait d'un phosphate naturel, mais l'incinération a besoin d'être faite dans des conditions spéciales ; il faut au

préalable ajouter à la masse, divisée autant que possible, environ ½ gramme de chaux en poudre; en chauffant ce mélange, il devient pâteux et se boursoufle; à ce moment il est nécessaire de bien agiter la masse, pour la rendre homogène; lorsque le boursouflement s'est arrêté, on continue à chauffer au rouge sombre pendant quelque temps, de manière à brûler presque tout le charbon; mais sans s'astreindre à obtenir des cendres blanches.

Si l'on voulait doser la potasse qui existe en petite quantité dans ces produits, il faudrait opérer l'incinération de la même manière et se servant pour le reste de l'opération des procédés décrits plus haut.

Le même mode opératoire s'applique aux produits animaux torréfiés ou traités par les acides.

§ 9 — TOURTEAUX, RESIDUS DE FÉCULERIE, TOURAILLONS, MARCS DE POMMES ET DE RAISINS, ETC.

Ces produits qui sont souvent employés comme engrais sont tantôt à l'état sec tantôt à l'état humide. Dans le dernier cas ils sont au préalable desséchés. On divise la matière aussi finement que possible soit au mortier, soit dans un moulin; on y dose l'azote au moyen de la chaux sodée, en opérant sur 1 gramme de matière et en prenant, suivant la richesse supposée, de l'acide sulfurique titré normal ou de l'acide décime.

On recherche l'acide phosphorique dans le résidu de l'incinération de 10 grammes de matière, en opérant comme s'il s'agissait d'un phosphate naturel.

La potasse est dosée également dans le résidu de l'incinération de 10 grammes de matière qu'on lessive à l'eau; dans cette solution on dose la potasse à l'état de perchlorate.

Dans certains cas il y aura aussi à doser la chaux et l'acide sulfurique qui s'y trouvent. On dose ces deux corps sur le résidu de l'incinération d'après les méthodes décrites plus haut.

§ 10. — ANALYSE DES VARECHS, GOÉMONS, ETC.

Ces matières envisagées au point de vue de leur valeur fertilisante peuvent être sous deux états : 1° à l'état sec; 2° à l'état humide.

Les substances qu'il est important d'y doser sont d'abord l'ensemble de la matière organique et l'azote, ensuite les éléments minéraux acide phosphorique, chaux, potasse. Il convient également de rechercher s'ils contiennent du sel marin qui étant en trop forte proportion pourrait en abaisser la qualité.

Lorsque la matière est humide on en prend un poids déterminé, soit 4 à 5 kilogrammes et on les dessèche au préalable; on opère alors l'analyse sur la matière sèche comme lorsque la matière est sèche naturellement. Par le calcul on ramène les résultats trouvés à la matière humide.

On divise avec des ciseaux et on opère un mélange aussi homogène que possible,

Sur ce mélange on prélève 20 grammes qu'on fait sécher à 110° pour déterminer la quantité absolue de matières fixes qu'il renferme. On incinère ensuite dans une capsule de porcelaine et cette perte de poids donne l'ensemble de la matière organique.

L'azote est dosé par la chaux sodée, en opérant sur 2 grammes de matière et en employant l'acide sulfurique titré décime.

Pour le dosage des éléments minéraux, on opère sur les cendres provenant des 20 grammes de matière, dans lesquels on a déterminé la matière organique. On lave à l'eau chaude pour dissoudre la potasse ; cette solution est additionnée d'un léger excès d'eau de baryte, puis de carbonate d'ammoniaque. On fait bouillir jusqu'à disparition de l'odeur ammoniacale, on filtre et on continue le dosage par l'acide perchlorique.

Le résidu insoluble est traité par l'acide chlorhydrique, évaporé à sec à 100° et de nouveau repris par de l'eau acidulée; on filtre; dans la solution filtrée on sature l'acide par l'ammoniaque, on acidule de nouveau par 10 centimètres cubes d'acide acétique et on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque.

Le dosage de l'acide phosphorique s'effectue sur les cendres obtenues par l'incinération d'un autre lot de 20 grammes de matière. On les traite à l'ébullition dans un ballon par 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et autant d'eau. Puis on verse sans filtrer dans une capsule à fond plat, on évapore à sec, on rajoute 10 centimètres cubes d'acide azotique et on évapore de nouveau à sec. Ce traitement a pour but d'abord de rendre la silice insoluble et ensuite d'éliminer le chlore contenu dans les cendres. On reprend par 10 centimètres cubes d'acide azotique et 20 centimètres cubes d'eau. On filtre, on lave avec très peu d'eau, et dans cette solution filtrée on ajoute 50 centimètres cubes de molybdate d'ammoniaque. On continue le dosage comme s'il s'agissait de l'acide phosphorique dans une marne.

Le dosage du sel marin s'opère en incinérant à basse température 20 grammes de matière. On traite les cendres par l'eau et on amène le volume total à 100 centimètres cubes. Dans ce liquide on dose le chlore soit par la liqueur titrée soit par pesée comme il est indiqué au paragraphe 1, chapitre VI.

§ II. — ENGRAIS VERTS.

Les plantes que l'on cultive pour les enfouir en vert constituent un engrais assez fréquemment employé dans certains pays, quoique cette pratique soit peu rationnelle. On peut se demander quelle est la quantité de principes fertilisants qui, pris au sol lui sont restitués sous la forme végétale. Pour cela on coupera en plusieurs points du champ sur une surface déterminée, soit un mètre carré, la plante destinée à être enfouie ; on pèse la récolte obtenue et par le calcul on peut se rendre compte de la quantité totale de l'engrais vert rapporté à 1 hectare. On passe au hache-paille, on mélange, et on dessèche un échantillon d'un kilogramme qu'on passe au moulin. Sur cette matière on dose l'azote, l'acide phosphorique, la potasse et, si l'on veut, la chaux, comme s'il s'agissait de paille ou de fanes.

§ 12. — LITIÈRES (PAILLES, FANES, TOURBE, DÉCHETS DE LAINE, FEUILLES MORTES, GENÊTS, ETC.).

Lorsque les litières ont séjourné sous les animaux, elles sont transformées en fumier et leur analyse s'effectue comme celle du fumier de ferme. Mais on peut se demander quel est l'apport de ces litières en principes fertilisants et dans ce but on *les examine avant l'emploi.*

Lorsqu'il s'agit de pailles, de bruyères, de fanes en général, on commence par passer au hache-paille, et, après avoir mélangé intimement le produit de cette opération, on en dessèche des quantités d'environ 500 grammes et on les passe au moulin.

Les feuilles mortes sont divisées à l'aide de ciseaux, mélangées, et l'échantillon prélevé sur ce mélange desséché est passé au moulin.

La sciure est simplement mélangée à la main;

Quant à la tourbe, il faut l'écraser au mortier quand elle est friable, la traiter comme les feuilles mortes lorsqu'elle est fibreuse.

Dans ces divers produits, on dose l'azote sur 1 gramme de matière sèche, au moyen de la chaux sodée en employant l'acide décime.

L'acide phosphorique est dosé sur le produit de l'incinération de 5 grammes de matière et précipité à l'état de phospho-molybdate d'ammoniaque, en suivant les indications déjà données.

Pour le dosage de la potasse, on incinère 20 grammes de matière, à une température ne dépassant pas le rouge sombre. On reprend les cendres par de l'eau et on dose la potasse au moyen de l'acide perchlorique avec les précautions d'usage.

On peut encore y déterminer la chaux et la magnésie, en opérant comme il est dit aux paragraphes 3 et 5, chapitre I, sur le résidu de l'incinération de 10 grammes de matière.

Pouvoir d'imbibition des litières. — Ce n'est pas seulement par les principes fertilisants qu'elles apportent que les litières ont de la valeur, il faut encore et avant tout considérer leur faculté d'imbibition, c'est-à-dire voir combien de liquide elles peuvent absorber et retenir dans leur masse.

Les déjections liquides des animaux sont perdues dans une proportion beaucoup moindre lorsqu'elles sont fixées dans les matières absorbantes. Pour déterminer le pouvoir d'imbibition on place dans une terrine 5 kilogrammes de litière à examiner, on les couvre avec de l'eau en ayant soin que toutes les parties soient immergées.

Au bout de vingt-quatre heures, on laisse écouler l'eau et égoutter la matière sur un tamis pendant une demi-heure et on en prend le poids. Cette augmentation de poids qui représente l'eau absorbée, constitue, étant rapportée à l'unité de matière, ce qu'on appelle le pouvoir d'imbibition.

Une litière est de qualité d'autant meilleure que le pouvoir d'imbibition est lui-même plus élevé.

§ 13. — ANALYSE DU FUMIER DE FERME.

On prend 1 kilogramme de fumier, après avoir, au préalable, divisé autant que possible, à l'aide de ciseaux, la paille qui s'y trouve, on y ajoute 50 grammes d'acide oxalique sec et très finement pulvérisé; on mélange aussi intimement que possible. Cette quantité est généralement suffisante pour le fumier fait. Cet acide oxalique est destiné à retenir l'ammoniaque qui pourrait se dégager pendant la dessiccation; on porte alors à l'étuve à 100°, dans une grande capsule à fond plat, en remuant de temps en temps pour renouveler les surfaces. Lorsque la matière est devenue cassante et friable par la dessiccation, on la fait passer au moulin à café, à plusieurs reprises, pour la réduire en poudre fine et homogène. On a grand soin de ne pas perdre de matière et on pèse la poudre obtenue, soit p son poids; on la place dans un flacon bien bouché. Cette poudre sert pour l'analyse; mais elle n'est pas entièrement sèche; on en prend 10 grammes qu'on sèche à 100°, jusqu'à ce que le poids soit devenu constant; on obtient ainsi la quantité de matière sèche contenue dans la poudre et on peut calculer celle que contenait le kilogramme de fumier employé.

Dans toutes les analyses il y aura lieu de tenir compte par le calcul, de l'acide oxalique ajouté. Ainsi de la matière sèche totale trouvée il faudra retrancher 50 grammes, et chaque poids de matière employée devra être multiplié par le rapport $\frac{p-10}{p}$.

Dosage de l'azote. — Le fumier de ferme contient l'azote sous la forme organique, avec de petites quantités d'azote ammoniacal; il n'y a généralement pas de traces de nitrate. On prend 1 gramme de poudre, on dose par la chaux sodée, en employant l'acide sulfurique normal, on obtient ainsi l'azote total de la matière.

Si l'on voulait doser séparément l'azote ammoniacal, il faudrait traiter 10 grammes de la matière sèche préalablement délayés dans l'eau, par 4 ou 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, ajouter de l'eau et former un volume total de 1 litre; après avoir mélangé on laisse reposer et on prend 200 centimètres cubes de la liqueur claire, qu'on traite dans l'appareil de M. Schlœsing, par 3 grammes de magnésie, en recevant dans de l'acide sulfurique décime l'ammoniaque qui se dégage. On a ainsi l'ammoniaque contenue dans 2 grammes de matière; par différence avec l'azote total, on obtient l'azote organique.

Dosage de la matière organique et des cendres. — 10 grammes de matière sont incinérés à la mouffle, à basse température; on prolonge l'incinération jusqu'à ce que le charbon ait complètement disparu; en retranchant du poids total la somme des poids des cendres et de l'humidité, on obtient, par différence, le poids de la matière organique.

Dosage de l'acide phosphorique. — Le résidu de l'incinération est traité, à chaud, par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, dans la capsule même qui a servi

à l'incinération ; on évapore à sec, on reprend à chaud par 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 15 centimètres cubes d'eau, on filtre sur un petit filtre plat, en lavant la capsule et le filtre avec de très petites quantités d'eau chaude ; on reçoit dans un petit verre à pied conique, en ayant soin de ne pas dépasser le volume de 30 à 35 centimètres cubes, on neutralise par l'ammoniaque, on rajoute quelques centimètres cubes d'acide citrique pour redissoudre le précipité floconneux qui a pu se former, et puis 10 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée et 5 centimètres cubes de chlorure de magnésium au dixième. On laisse déposer pendant 24 heures, en couvrant le vase avec une plaque de verre, puis on recueille le précipité sur un petit filtre plat, en le faisant tomber au moyen de petites quantités d'eau contenant 1/3 de son volume d'ammoniaque ; on sèche, on incinère et on pèse. Le poids de pyrophosphate de magnésie obtenu permet de calculer l'acide phosphorique contenu dans la matière.

Il arrive souvent que le phosphate ammoniaco-magnésien adhère si fortement au vase qu'il est presque impossible de l'en détacher. Dans ce cas, après avoir jeté sur le filtre tout ce qu'on a pu enlever, on ajoute dans le verre 4 ou 5 gouttes d'acide chlorhydrique, qu'on promène avec la baguette sur toute la paroi du vase, de manière à dissoudre complètement le phosphate adhérent ; on ajoute 5 ou 6 centimètres cubes d'ammoniaque et on attend 2 heures, on obtient ainsi un dépôt de phosphate ammoniaco-magnésien, qu'on rajoute sur le filtre.

Dans es cendres, il y a généralement une certaine quantité de magnésie, il peut donc arriver que lorsqu'on neutralise la liqueur acide par de l'ammoniaque, il se forme déjà du phosphate ammoniaco-magnésien, que des additions d'acide citrique ne mettent pas en dissolution dans la liqueur ammoniacale ; il n'y a pas lieu de se préoccuper de ce fait. Le dosage de l'acide phosphorique n'en est pas moins exact. Le précipité cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien se distingue d'ailleurs facilement du précipité floconneux, dû à l'oxyde de fer et à l'alumine, que l'acide citrique fera disparaître.

Dosage de la potasse. — On prend 20 grammes de matière, on les incinère à la mouffle à une température aussi basse que possible, sans se préoccuper des parties charbonneuses qui pourraient rester : on ajoute sur les cendres de l'eau bouillante, et on épuise par des lavages. La liqueur recueillie, qui contient la potasse, est additionnée d'eau de baryte ; on continue le dosage comme il a été dit plus haut.

Dosage de la matière humique. — Nous appellerons matière humique la substance organique qui est suffisamment transformée pour former avec les alcalis des combinaisons solubles plus ou moins noires. C'est cet état de la matière organique qui joue dans le sol le rôle important que l'on connaît. 5 grammes de matière sont triturés dans un mortier avec 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 5 centimètres cubes d'eau ; on délaye dans un demi-litre d'eau distillée, on décante la liqueur claire, on jette le résidu sur un entonnoir muni d'un tampon d'amiante et on lave à plusieurs reprises avec de l'eau. L'addition d'acide a pour but d'enlever les bases avec lesquelles la matière humique peut se trouver combinée et de mettre ainsi cette dernière en liberté ; on fait tomber la matière égouttée dans un vase jaugé de 1 litre, on y ajoute 50 centimètres cubes d'ammoniaque au tiers, on bouche le vase

et on laisse séjourner dans un endroit tiède pendant 2 ou 3 jours, en remuant fréquemment. Au bout de ce temps on complète le volume de 1 litre avec de l'eau distillée, on mélange et on laisse reposer. Lorsque le dépôt s'est produit, on décante la partie claire, on en prend 500 centimètres cubes qu'on additionne d'une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour rendre la liqueur sensiblement acide. La matière humique se dépose en gros flocons ; lorsque le dépôt s'est formé, on décante le liquide clair et on jette le dépôt sur un filtre plat de 1 décimètre de diamètre qu'on a pesé exactement après l'avoir séché à 100° et introduit encore chaud dans un petit flacon bouché. L'acide humique est lavé 2 ou 3 fois avec de l'eau ; on place le filtre de nouveau dans l'étuve et au bout de 24 heures on l'introduit encore chaud dans le petit flacon bouché et on le pèse de nouveau. L'augmentation de poids représente la matière humique de 2gr,5 de fumier. Mais cette matière humique contient généralement des matières minérales, on incinère, on prend le poids des cendres, qu'on retranche du poids obtenu pour l'acide humique.

Les composts sont échantillonnés et analysés de la même manière, ainsi que les boues de ville, vases, curures d'étangs, etc.

§ 14. — ANALYSE DU FUMIER DE MOUTON.

La première opération et la plus importante consiste à bien prélever l'échantillon moyen destiné à l'analyse. On peut considérer, dans un tas de fumier recouvrant le sol d'une bergérie, deux parties bien distinctes : 1° la partie pailleuse ; 2° la partie fine, les balayures. Les deux lots sont pesés séparément.

Supposons, par exemple, que la quantité de fumier pailleux soit de 5000 kilogrammes; le tas est entamé à un bout par deux hommes, placés de chaque côté du tas, qui opèrent avec la fourche; ils déplacent le tas en entier et, toutes les vingt pelletées, en mettent une de côté, jusqu'à ce que tout le tas ait été déplacé. Le lot formé en réunissant une pelletée sur vingt, représentant un échantillon moyen d'environ 250 kilogrammes, est coupé à la bêche ou à la hache, suivant sa consistance, de manière à ce que la paille soit divisée en parties de peu de longueur. On peut alors, par un pelletage et un brassage prolongés, obtenir une matière sensiblement homogène, sur laquelle on prélève 5 kilogrammes, soit dans le cas actuel $\frac{1}{1000}$ du poids total. On s'arrange d'ailleurs de manière à avoir toujours une fraction déterminée de la totalité, soit $\frac{1}{1000}$ dans le cas de fortes quantités, soit $\frac{1}{100}$ dans le cas de quantités moindres.

Quant à la partie fine, son état physique permet de l'échantillonner sans grandes difficultés ; on en prélève une partie proportionnelle soit $\frac{1}{1000}$, soit $\frac{1}{100}$ du poids total ; on la mélange à l'échantillon précédent, et on procède à la dessiccation.

Pendant la dessiccation, une partie de l'azote pourrait se dégager à l'état de carbonate d'ammoniaque; pour éviter cette déperdition, il convient d'arroser au préalable l'échantillon avec une solution saturée d'acide oxalique; la quantité d'acide à employer est très variable, on doit surveiller de près la dessiccation à l'étuve et ajouter l'acide oxalique en solution toutes les fois que l'odeur ammoniacale se fait sentir. On arrose d'une façon aussi uniforme que possible, mais en évitant d'im-

prégner trop fortement la matière. On tient compte dans les calculs de l'augmentation du poids due à l'acide oxalique ajouté.

Lorsque la dessiccation est suffisante, on passe le tout au moulin à noix, sans rien perdre; on pèse dans cet état et on détermine l'humidité restante sur 5 grammes; une partie de cet échantillon est finement moulue pour l'analyse.

On opère les dosages d'azote par le procédé à la chaux sodée.

Dans les cendres on détermine la teneur en acide phosphorique, potasse, chaux et magnésie, comme il a été dit au paragraphe relatif à l'analyse du fumier de ferme.

§ 15. — ANALYSE DU PURIN.

Le purin contient les principes les plus fertilisants des déjections animales : les sels ammoniacaux, l'azote organique soluble, la potasse, une petite quantité d'acide phosphorique.

Dosage de l'ammoniaque. — 50 centimètres cubes de purin sont mis dans le ballon à dosage d'ammoniaque (appareil de M. Schlœsing). On ajoute 200 centimètres cubes d'eau et environ un demi-gramme d'acide stéarique ou de paraffine, pour faire tomber les mousses, et 2 grammes de magnésie calcinée. On reçoit dans l'acide sulfurique titré au $\frac{1}{10}$. Avant de faire le titrage par l'eau de chaux, on porte à l'ébullition la solution acide, dans laquelle on a recueilli l'ammoniaque, afin de chasser l'acide carbonique. Si, comme il peut arriver souvent, il y avait plus d'ammoniaque que les 10 centimètres cubes d'acide peuvent absorber, il faudrait, dès que le tournesol, qu'on a au préalable ajouté à l'acide, virerait au bleu, remettre dans le petit ballon récepteur 10 autres centimètres cubes d'acide libre.

Dosage de l'azote total. — 50 centimètres cubes de purin sont additionnés de 2 grammes d'acide oxalique en poudre et évaporés à l'étuve dans une capsule. Le résidu, détaché de la capsule, est mélangé à la chaux sodée et la capsule elle-même lavée avec un peu de chaux sodée en poudre; on opère le dosage de l'azote comme d'habitude. En retranchant, de l'azote dosé, l'azote ammoniacal précédemment trouvé, on obtient l'azote qui se trouve à l'état organique.

Dosage de la matière organique. — 50 centimètres cubes de purin sont évaporés à l'étuve jusqu'à ce que le poids ne varie plus, on pèse à ce moment, on incinère, on obtient ainsi le poids des matières minérales qui, retranché du poids du résidu, donne la matière organique.

Dosage de l'acide phosphorique. — 200 centimètres cubes de purin sont évaporés à sec, le résidu est incinéré; les cendres sont reprises par 15 centimètres cubes d'acide azotique, on évapore à sec à 100° pour rendre la silice insoluble et on reprend par 5 centimètres cubes d'acide azotique et 15 d'eau ; on chauffe au bain de sable, on filtre et on lave à l'eau chaude, mais de manière à ne pas dépasser un volume de 40 centimètres cubes environ. On verse alors de l'ammo-

niaque et de l'acide citrique alternativement comme dans un dosage de phosphate naturel. Mais comme il y a ordinairement une certaine quantité de magnésie, il peut arriver que l'ammoniaque occasionne un trouble persistant, dû à du phosphate ammoniaco-magnésien. Ce trouble se distingue facilement de celui que donnent l'alumine et l'oxyde de fer, qui sont gélatineux, et il n'y a pas lieu de s'en inquiéter, mais il faut dans tous les cas ajouter encore du chlorure de magnésium.

Dosage de la potasse. — 200 centimètres cubes de purin sont évaporés à sec; le résidu inciné est repris par de l'eau chaude, les solutions filtrées sont additionnées d'eau de baryte en léger excès; on filtre de nouveau, on sépare l'excès de baryte par le carbonate d'ammoniaque, on filtre après ébullition, on évapore à sec et on pousse la température pendant un moment jusqu'au rouge sombre pour chasser tous les sels ammoniacaux. On additionne le résidu de 5 centimètres cubes d'acide azotique, on évapore à sec à deux reprises. Puis on verse 5 centimètres cubes d'acide perchlorique préalablement dilué dans 10 centimètres cubes d'eau. On continue le dosage de la potasse comme dans les cas précédents.

CHAPITRE VI

SUBSTANCES DIVERSES.

§ I. — DOSAGE DU CHLORE DANS LE SEL MARIN.

Le sel marin n'est pas à proprement parler une matière fertilisante, cependant il joue un rôle important dans la ferme et il peut y avoir intérêt à l'examiner, surtout lorsqu'il est dénaturé par l'addition de produits étrangers.

1° *Par pesée.* — On dissout 1 gramme de sel marin dans de l'eau. Lorsque la dissolution est faite on amène le volume à 100 centimètres cubes; on mélange la liqueur et on en prend, à l'aide d'une pipette graduée 20 centimètres cubes, qui représentent 20 centigrammes de sel marin; on ajoute 5 centimètres cubes d'acide azotique pur, 50 centimètres cubes d'eau et une solution de nitrate d'argent, jusqu'au moment où il ne se forme plus de précipité. On agite fortement, et on laisse déposer dans un endroit chaud, à l'abri de la lumière, puis on jette sur un petit filtre plat en lavant d'abord avec de l'eau légèrement aiguisée d'acide azotique, et à la fin avec un peu d'eau chaude; les liquides qui passent doivent être parfaitement limpides. On arrête le lavage lorsque les liqueurs qui passent ne se troublent plus par l'acide chlorhydrique ; on sèche à l'étuve, on détache le chlorure d'argent du filtre ; on incinère celui-ci dans une petite capsule à fond rond émaillée complètement, puis on ajoute le chlorure d'argent ; on chauffe à la moufle jusqu'au moment où le chlorure commence à fondre sur les bords; on laisse refroidir et on ajoute 5 gouttes d'acide azotique pur et 4 ou 5 gouttes d'acide chlorhydrique, on dessèche et on chauffe de nouveau quelques instants pour chasser l'excès d'acide. Cette opération a pour but de retransformer en chlorure les petites quantités d'argent qui ont pu être ramenées à l'état métallique. On pèse et on multiplie le chiffre trouvé par 0,2472. On obtient ainsi le poids de chlore contenu dans 20 centigrammes de matière analysée. Pour calculer en chlorure de sodium, on multiplie le poids trouvé par 0,407.

2° *Par dosage volumétrique.* — On prend 1 gramme de chlorure à essayer ; on le dissout dans l'eau et on amène le volume à 100 centimètres cubes. Avec une

pipette jaugée, on prend 5 centimètres cubes de cette solution préalablement mélangée; on les met dans un verre à précipiter avec 20 centimètres cubes d'eau et 2 gouttes d'une dissolution saturée de chromate neutre de potasse; puis à l'aide d'une burette graduée, on y verse, en agitant constamment, une solution titrée d'azotate d'argent, jusqu'au moment où on voit apparaître une coloration rouge brique, due à la formation du chromate d'argent. A ce moment on arrête et on lit le nombre N de centimètres cubes de liqueur d'argent employée. Cette liqueur d'argent contient $4^{gr},79$ de nitrate d'argent pur et fondu par litre, et 1 centimètre cube sature exactement 1 centigramme de chlore. Le nombre de centimètres cubes trouvé, multiplié par 20, donnera donc le nombre de milligrammes de chlore contenus dans 1 gramme de matière analysée. L'indice de la réaction est la formation de chromate d'argent qui ne se produit que lorsque tout le chlore est saturé.

§ 2. — ANALYSE D'UN SULFATE DE CUIVRE MIXTE EMPLOYÉ AU CHAULAGE DES BLÉS.

On emploie le sulfate de cuivre pour opérer ce qu'on appelle le chaulage des blés. Le but de cette opération est surtout de tuer les spores des champignons qui peuvent exister sur le grain et produire dans la récolte des maladies, telles que la carie. Le produit employé est un mélange de sulfate de cuivre et de sulfate de fer; mais le premier de ces deux produits est celui dont l'effet est le plus important.

On dissout 1 gramme de matière dans 50 centimètres cubes d'eau; on ajoute 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et on filtre si la liqueur est trouble. Dans la liqueur filtrée, on fait passer bulle à bulle un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'au moment où la liqueur conserve une forte odeur. Alors on filtre rapidement sur un petit filtre plat et on lave à plusieurs reprises le précipité avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré; on sèche le précipité noir de sulfure de cuivre qui s'est produit, on le détache du filtre, qu'on incinère d'abord dans un petit creuset en porcelaine; on rajoute la matière et on chauffe au rouge pendant 20 minutes. Le sulfure se trouve ainsi transformé en bioxyde qu'on pèse rapidement. Cet oxyde multiplié par 0,8 donne le cuivre métallique contenu dans 1 gramme de matière. Il pourrait rester avec cet oxyde un peu de protosulfure de cuivre, cela n'a pas d'inconvénient, car le protosulfure et le bioxyde ont le même poids.

Pour doser le fer on prend les liqueurs d'où le cuivre a été séparé, on les fait bouillir pour chasser l'hydrogène sulfuré, on y ajoute 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 15 centimètres cubes d'acide azotique; on fait bouillir de nouveau jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de vapeurs rutilantes; le fer se trouve ainsi amené au maximum d'oxydation; s'il s'est produit des flocons de soufre, on filtre, on ajoute, dans la liqueur chaude, un excès d'ammoniaque et on fait bouillir pendant quelques minutes; on jette bouillant sur un filtre et on lave avec de l'eau chaude; on dessèche, on détache du filtre qu'on incinère d'abord, dans un petit creuset en platine, on rajoute la matière et on chauffe au rouge pendant 20 minutes.

Le poids du sesquioxyde de fer obtenu, multiplié par 0,7, donne le fer contenu dans 1 gramme de matière.

§ 3. — EXAMEN DU SULFATE DE CUIVRE DESTINÉ AU TRAITEMENT DU MILDEW.

La pureté de ce sel peut se reconnaître par un moyen assez grossier, et à la portée de tout le monde; on en pile une certaine quantité, prise dans les diverses parties de la livraison et, sur cette partie pulvérisée, on prend un petit échantillon gros comme une noisette à peu près; on le met dans un verre avec 100 à 150 centimètres cubes d'eau et on agite à plusieurs reprises ; le sel doit se dissoudre en totalité ou tout au moins ne laisser qu'un résidu insignifiant; si le résidu est notable, le sulfate de cuivre est frauduleusement additionné de matières inertes ; de plus la solution précédemment préparée étant additionnée de 15 à 20 centimètres cubes d'ammoniaque, doit donner une liqueur bleue exempte de tout trouble ou précipité. Si cette addition d'ammoniaque donnait un précipité abondant, le sulfate de cuivre contiendrait des matières étrangères telles que le sulfate de fer.

Pour apprécier d'une manière exacte la valeur d'un sulfate de cuivre, il faut doser le cuivre qu'il renferme. Le sulfate de cuivre pur contient 25 pour 100 de son poids de cuivre métallique, mais les produits commerciaux, même lorsqu'ils ne sont pas fraudés, ne renferment pas cette quantité et l'on peut admettre qu'ils sont de bonne qualité lorsqu'ils renferment au moins 22 pour 100 de cuivre métallique. Pour opérer facilement et avec une précision suffisante le dosage du cuivre, on peut recourir au procédé suivant : dans un flacon à l'émeri à large ouverture, de 200 centimètres cubes environ de capacité, on met 5 grammes de sulfate de cuivre à essayer après l'avoir préalablement dissous dans 50 ou 60 centimètres cubes d'eau, puis on introduit dans ce même flacon une lame de cuivre à surface parfaitement décapée et assez développée, cette lame a été pesée. Puis on rajoute dans le flacon environ 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on achève de remplir avec de l'eau et on bouche pour soustraire à l'action de l'air. Sous l'influence de l'acide et du cuivre métallique, le sel de cuivre est réduit à l'état de protoxyde et il se dissout une quantité de cuivre exactement égale à celle qui préexistait dans le liquide. Le contact doit être prolongé assez longtemps pour que la solution soit devenue complètement incolore, ce qui exige quelquefois plus d'un jour; lorsque ce point est obtenu, on retire la lame, on la lave avec de l'eau et on la dessèche. La perte de poids qu'elle a éprouvée est égale à la quantité de cuivre qui existait dans les 5 grammes de sulfate essayé.

§ 4. — ANALYSE D'UN SULFOCARBONATE.

Le dosage du sulfure de carbone dans les sulfocarbonates présente des difficultés et, malgré le grand nombre de procédés qui ont été proposés, des chimistes expérimentés trouvent souvent, pour un même produit, des résultats notablement différents.

Le sulfocarbonate de potassium, dont l'emploi a été conseillé par M. Dumas pour le traitement des vignes phylloxérées, est devenu un produit industriel et sa

consommation augmente d'année en année ; il devient donc de plus en plus nécessaire d'effectuer, avec une approximation suffisante, le dosage du sulfure de carbone qu'il renferme et auquel est due sa valeur insecticide

Les sulfocarbonates ont une coloration qui varie en intensité, mais qui est généralement d'un jaune rougeâtre soit très clair, soit très foncé. Cette coloration n'est pas un indice de bonne ou de mauvaise qualité, elle est due à des circonstances accessoires qui n'influent en rien sur la composition chimique et par suite sur l'action fertilisante ou insecticide du produit. Ainsi cette coloration devient très foncée par le contact de réservoirs en fer, tandis que dans le bois de fûts neufs elle reste extrêmement claire.

La densité des sulfocarbonates est également assez variable ; autrefois les produits commerciaux n'étaient acceptés qu'à la condition de peser au moins 42° B., mais on a reconnu depuis qu'il n'était nullement nécessaire d'arriver à cette densité pour avoir un produit de bonne qualité et on a renoncé à attacher de l'importance à ce caractère. On fabrique en effet aujourd'hui des sulfocarbonates dont la densité ne dépasse pas 37 à 38° B. et qui cependant ont la richesse voulue en sulfure de carbone et en potasse. L'analyse chimique seule doit donc servir à déterminer leur valeur.

J'ai cherché une méthode donnant le degré d'exactitude nécessaire à la pratique et, en même temps, assez rapide et assez simple pour être mise entre les mains des industriels et des viticulteurs. Cette méthode est basée sur la dissolution, dans le pétrole, du sulfure de carbone liquide ou à l'état de vapeur. Le volume du pétrole augmente proportionnellement à la quantité de sulfure qu'il dissout ; il n'y a pas de contraction. Il suffit donc de déterminer l'augmentation de volume du pétrole, pour avoir directement le volume de sulfure de carbone contenu dans une quantité donnée de sulfocarbonate, qu'on décompose par les procédés usuels. Il suffit de multiplier le résultat par la densité pour rapporter au poids. C'est dans la disposition des appareils et la marche de l'opération que consiste la nouveauté de la méthode, qui repose d'ailleurs sur des principes connus.

Dans un ballon B (fig. 15), de 500 centimètres cubes de capacité, on verse 50 centimètres cubes du sulfocarbonate à essayer, soit 42 grammes, puisque la densité des produits commerciaux est de 1,4. On ajoute 100 centimètres cubes d'eau et 100 centimètres cubes d'une solution saturée à froid de sulfate de zinc. On bouche aussitôt avec un bouchon de caoutchouc[1], qui porte un long tube étiré, dont la partie la plus rapprochée du ballon est entourée d'un petit réfrigérant R et dont la partie étirée plonge dans du pétrole contenu dans une cloche graduée C. Cette cloche a 60 centimètres cubes de capacité ; elle est divisée en dixièmes de centimètre cube. On y a placé d'abord environ 30 centimètres cubes de pétrole à lampe ordinaire et on a lu exactement le volume qu'il occupait. Le tube étiré y étant placé de manière à être immergé aux deux tiers de la hauteur du pétrole dans la cloche, on agite le mélange des liquides qui se trouvent dans le ballon et l'on détermine ainsi un dégagement gazeux, dû surtout à de l'acide carbonique. Ce gaz barbote et se lave dans le pétrole. Quand ce dégagement s'est ralenti, on

1. On s'est assuré que l'emploi du bouchon de caoutchouc ne donne lieu à aucune erreur.

chauffe le ballon avec précaution, en refroidissant le tube au moyen d'un courant d'eau; peu à peu, on élève la température jusqu'à l'ébullition, de manière à produire une distillation d'eau, qui entraîne les dernières parties de sulfure de carbone. Lorsqu'il y a 12 à 15 centimètres cubes d'eau condensée dans la cloche graduée, on arrête l'eau du réfrigérant, on continue à chauffer et, en même temps,

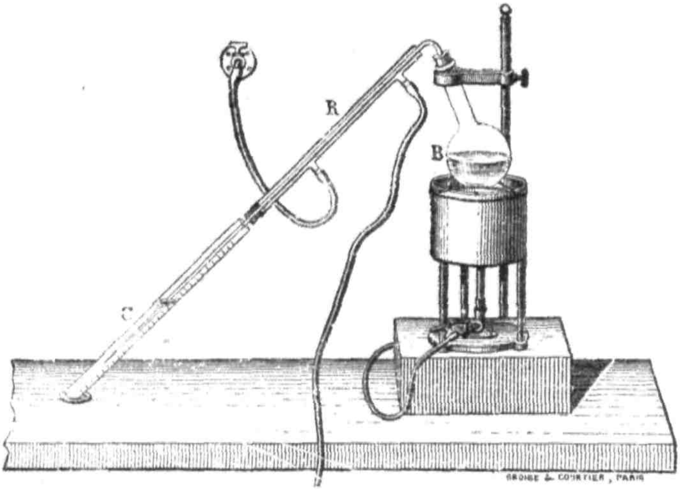


Fig. 15.

on retire la cloche lentement, en y laissant tomber toute l'eau condensée dans le tube étiré et qui contient encore des globules de sulfure de carbone; la cloche est enlevée avant que la vapeur d'eau, n'étant plus condensée dans le réfrigérant, ait pu échauffer le bas du tube étiré.

On lit immédiatement le volume total du liquide dans la cloche; on en retranche le volume d'eau condensée, qui se sépare avec une très grande netteté et qu'on lit au bout de quelques minutes quand elle s'est bien déposée. L'augmentation de volume du pétrole, à laquelle on ajoute $0^{cc},2$, correction constante pour l'adhérence du pétrole au tube étiré, correspond au volume de sulfure de carbone condensé. Ce volume, multiplié par la densité 1,27, donne le poids contenu dans 50 centimètres cubes de sulfocarbonate analysé.

Exemple :

	Cent. c.	Cent. c.
Avant, volume du pétrole.		31,1
Après, volume du liquide total dans la cloche. . . .	49,6	
» volume de l'eau condensée	13,8	
» volume du pétrole et du sulfure.		35,8
» volume du sulfure de carbone condensé . . .		4.7
» Correction.		0,2
Volume total du sulfure de carbone		4,9

Soit $6^{gr},32$ pour 30 centimètres cubes de sulfocarbonate = 14,8 pour 100 en poids.

Cette méthode permet de doser le sulfure de carbone avec une approximation suffisante ; l'erreur n'atteint pas 0,5 pour 100 de sulfocarbonate ; l'opération dure de trente-cinq à quarante minutes [1].

Le sulfate de zinc employé pour décomposer le sulfocarbonate peut être remplacé par le sulfate de cuivre, l'acétate de plomb additionné d'acide acétique, etc. Les résultats sont d'ailleurs les mêmes. L'exactitude de la méthode que je viens de décrire a été contrôlée par des expériences synthétiques.

Dosage de la potasse dans les sulfocarbonates.

La proportion de potasse varie dans les sulfocarbonates, car on les mélange souvent de sulfocarbonate de sodium, qui, plus riche en sulfure de carbone, en augmente les propriétés insecticides.

On place, dans une capsule à fond plat, 10 centimètres cubes du sulfocarbonate à essayer et on recouvre la capsule d'un entonnoir ayant un diamètre un peu inférieur à celui de la capsule, puis on verse, par petites quantités, de l'acide chlorhydrique, aussi longtemps qu'il se produit une effervescence, en en mettant un léger excès ; on fait bouillir au bain de sable pendant un quart d'heure, puis on lave l'entonnoir sur sa partie extérieure d'abord et ensuite sur sa paroi intérieure, on évapore à sec, en ayant soin de chasser complètement l'acide, et on reprend par l'eau bouillante ; on laisse refroidir le liquide et, sans le filtrer, on amène son volume à 100 centimètres cubes. Le liquide trouble est rendu homogène par l'agitation, on en prend 20 centimètres cubes, sans se préoccuper du trouble qui existe et qui est dû à des particules de soufre en suspension ; on y ajoute goutte à goutte une solution de chlorure de baryum à 10 pour 100 jusqu'au moment où il ne se produit pas de précipité. On fait bouillir et on filtre sur un petit filtre plat. Le liquide passe clair du premier coup. Pour vérifier s'il n'y reste pas d'acide sulfurique, on y ajoute une goutte de chlorure de baryum qui ne doit y produire aucun louche.

On lave à l'eau bouillante, on évapore le liquide, dans une petite capsule, à un volume de 15 à 20 centimètres cubes, puis on y ajoute 3 centimètres cubes d'acide perchlorique concentré. On évapore à sec, on laisse refroidir, on reprend par l'alcool à 95° et on continue le dosage comme d'habitude.

La potasse obtenue correspond à 1/5 du sulfocarbonate employé, soit 2 centimètres cubes qui représentent $2^{gr},8$ de substance, lorsque les sulfocarbonates ont une densité de 1,4, ce qui est le cas des produits commerciaux.

Pour enlever l'acide sulfurique on peut employer avantageusement un autre

1. Il arrive quelquefois, surtout lorsque le sulfocarbonate est très riche en sulfure de carbone, que le pétrole placé dans la partie inférieure de la cloche dissolve assez de sulfure de carbone pour que cette solution devienne plus dense que l'eau et tombe au fond, séparée, par la colonne d'eau, du reste du pétrole. Dans ce cas, on lit le volume total des liquides ; on bouche avec le doigt et l'on incline doucement la cloche de manière à réunir les deux portions de pétrole séparées. On attend ensuite un quart d'heure avant de lire le volume d'eau.

moyen qui dispense de vérifier si l'on a mis assez de chlorure de baryum et qui évite d'un autre côté l'introduction d'un excès de baryte dans la liqueur, excès dont il faudrait se débarrasser ultérieurement par le carbonate d'ammoniaque.

Pour obtenir ce résultat, une dessiccation de la liqueur traitée par l'acide chlorhydrique étant faite, on reprend par l'eau bouillante et dans la capsule même, on ajoute un excès de carbonate de baryte, obtenu par précipitation de l'eau de baryte par l'acide carbonique et conservé à l'état de pâte humide, on fait bouillir pendant environ 10 minutes dans la capsule en agitant constamment. Au bout de ce temps tout l'acide sulfurique est transformé en sulfate de baryte et le reste de la baryte se retrouve à l'état de carbonate; on n'a donc qu'à filtrer pour séparer du même coup l'acide sulfurique qui préexistait et la baryte qu'on aurait mise en excès.

Cette méthode peut s'employer chaque fois que l'on a à séparer de petites quantités de sulfate de baryte et abrège notablement l'opération. Elle est moins à recommander, lorsqu'on doit opérer sur des sulfates de potasse.

§ 5. — SULFURE DE POTASSIUM.

Les sulfures alcalins et notamment le sulfure de potassium ont acquis dans ces dernières années une importance assez grande; outre leur valeur comme engrais potassique, on leur attribue une valeur insecticide, due au dégagement d'hydrogène sulfuré qu'ils provoquent par leur décomposition dans le sol.

Il convient donc d'y déterminer la potasse et le soufre existant à l'état de sulfure; mais nous ne tiendrons pas compte du soufre qui existe à l'état de polysulfure et qui se sépare à l'état de soufre précipité.

Dosage de la potasse. — 100 grammes de sulfure sont dissous à l'ébullition dans 500 à 600 centimètres cubes d'eau; après refroidissement on complète le volume à 1 litre. 10 centimètres cubes de cette solution, correspondant à 1 gramme de sulfure, sont placés dans une capsule à fond plat, qu'on recouvre d'un entonnoir d'un diamètre un peu inférieur à celui de la capsule, puis on verse de l'acide chlorhydrique aussi longtemps qu'il se produit une effervescence, en ayant soin toutefois d'en mettre un léger excès; on fait bouillir pendant un quart d'heure au bain de sable, puis on lave l'entonnoir extérieurement d'abord et ensuite sur la paroi intérieure; on laisse refroidir le liquide et, sans le filtrer on ajoute peu à peu, jusqu'à refus, une solution de chlorure de baryum à 10 pour 100 et on filtre sur un petit filtre plat, après avoir fait bouillir; pour vérifier si l'acide sulfurique a été enlevé, on ajoute 1 goutte de chlorure de baryum dans le liquide filtré, si un trouble se produisait, il faudrait rajouter du chlorure de baryum et filtrer à nouveau sur le même filtre. On lave à l'eau bouillante, on évapore le liquide dans une petite capsule au volume de 15 à 20 centimètres cubes et on y ajoute 5 centimètres cubes d'acide perchlorique concentré. On évapore à sec, on laisse refroidir, on reprend par l'alcool à 95° et on pèse le perchlorate de potasse, comme dans un dosage ordinaire.

Dosage du soufre à l'état de sulfure. — Pour doser l'hydrogène sulfuré qui peut

se dégager du sulfure, on prend 10 centimètres cubes de la liqueur précédemment préparée, on les étend à 100 centimètres cubes et on prend 10 centimètres cubes de ce mélange, correspondant à 1 décigramme de matière primitive, qu'on introduit dans un ballon A (fig. 16) de 100 centimètres cubes de capacité avec 50 centimètres cubes d'eau; le bouchon de ce ballon porte 2 tubes, l'un droit, muni à sa partie supérieure d'un entonnoir E et d'une pince P, l'autre deux fois recourbé à angle droit T dont la branche B a 25 centimètres de longueur et se termine en pointe très effilée; cette pointe plonge jusqu'au fond d'une éprouvette étroite et haute de 20 centimètres, N, qui est remplie aux trois quarts d'une solution de nitrate d'argent à 4 pour 100. L'appareil étant ainsi disposé, par l'entonnoir E qui contient

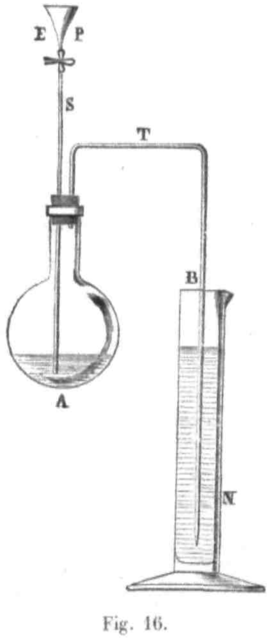


Fig. 16.

au fond un peu d'eau, le tube étant lui-même au préalable rempli de ce liquide, on fait couler lentement, en desserrant la pince P, 15 centimètres cubes d'acide sulfurique à $^1/_{10}$ de manière à provoquer un dégagement de gaz qui, s'échappant par bulles très fines à travers le nitrate d'argent, lui abandonne son hydrogène sulfuré qui se précipite à l'état de sulfure d'argent. On règle l'introduction de l'acide de manière à ne pas produire un dégagement de gaz trop rapide. Lorsque ce dégagement s'est ralenti, on chauffe graduellement le ballon, et on arrive peu à peu à l'ébullition, qu'on maintient pendant quelques minutes, de manière à chasser les dernières traces d'hydrogène sulfuré. Avant d'arrêter l'ébullition on enlève la pince P de manière à laisser rentrer l'air dans le ballon et éviter l'absorption de la solution de nitrate.

Sur un petit filtre double, en papier Berzélius, on recueille le sulfure d'argent;

on lave à l'eau chaude, mais pour que la solution puisse servir à plusieurs reprises, on a soin, pour ne pas l'étendre, de recueillir à part les eaux de lavage. Après dessiccation, on calcine, dans une petite capsule de porcelaine, le filtre contenant le sulfure et on pèse l'argent métallique qui reste. On calcine également le filtre extérieur et on retranche le poids du résidu du poids du résidu précédent.

Le poids de l'argent multiplié par $\frac{16}{108}$, donne le poids du soufre existant à l'état de sulfure pouvant se transformer en hydrogène sulfuré, qui se trouve dans 1 décigramme de sulfure essayé.

Le sulfure de sodium peut être examiné de la même manière, mais il n'y a pas intérêt à y doser la soude.

§ 6. — ESSAI DES SOUFRES EMPLOYÉS DANS LE SOUFRAGE DES VIGNES.

Le premier point à établir, c'est de connaître la quantité réelle de soufre existant dans le produit à analyser; le second, de déterminer l'état de division de ce soufre, qui influe sur sa valeur comme préservatif de l'oïdium.

Pour connaître la teneur réelle en soufre, on met 5 grammes de soufre dans une capsule de porcelaine et on laisse à l'étuve, à 100°, pendant 2 heures ; la perte de poids correspond à l'eau hygrométrique. Le résidu est chauffé sur un bec de gaz, le soufre brûle peu à peu et on obtient un résidu plus ou moins abondant de parties terreuses ; en retranchant le poids de l'eau hygrométrique et le poids du résidu terreux, on obtient le poids réel de soufre contenu dans l'échantillon.

Le degré de division peut être apprécié par le procédé de M. Chancel ; dans un tube bouché par un bout, divisé en 100 parties qui occupent un volume total de 25 centimètres cubes, on introduit 5 grammes de soufre à essayer et on remplit d'éther ordinaire jusqu'au haut de la division. On bouche le tube avec le doigt ; on agite fortement pendant 2 ou 3 minutes, de manière à mettre le soufre en suspension dans l'éther, puis on le place verticalement et on laisse reposer exactement pendant 5 minutes ; on lit le volume occupé par le soufre dans le tube ; plus ce volume est considérable, plus la qualité du soufre, en tant que finesse, est bonne ; les fleurs de soufre de très bonne qualité marquent généralement de 50 à 70 divisions ; les soufres sublimés de qualité inférieure et les soufres triturés donnent des quantités notablement moindres, comprises le plus souvent entre 35 et 40 divisions.

§ 7. — ESSAI DU SULFURE DE CARBONE.

Le sulfure de carbone est employé en grande quantité comme remède contre le phylloxéra ; il est peu sujet, par sa nature même, à être falsifié. Cependant il pourrait contenir du soufre en dissolution ou des produits huileux tels que le pétrole. Pour en apprécier la pureté, on en prend 10 centimètres cubes qu'on place à l'air dans

une capsule. Si le produit est pur il ne doit y rester aucun résidu au bout de 24 heures ; s'il y a du soufre, on voit apparaître des cristaux jaunes qui peuvent être imprégnés d'un corps huileux, dans le cas d'une addition d'un pétrole ou d'un corps analogue. Pour apprécier la quantité de ces impuretés, on chauffe à 50° pendant 1 heure le résidu de l'évaporation et on en prend le poids.

CHAPITRE VII

EXAMEN PRÉLIMINAIRE ET ÉCHANTILLONNAGE DES ENGRAIS

§ I. — ANALYSE QUALITATIVE DES ENGRAIS.

Il arrive souvent que l'on ne connaisse pas la nature d'un engrais. Dans ce cas, avant de procéder au dosage, il faut opérer la constatation des substances fertilisantes qui existent dans cet engrais.

Acide phosphorique. — Quelques parcelles d'engrais équivalant à un petit nombre de centigrammes sont traitées à l'ébullition dans un tube à essai par 2 ou 3 centimètres cubes d'acide azotique étendus de leur volume d'eau ; après quelques minutes d'ébullition, on laisse déposer et, au moyen d'un tube étiré, on prélève une portion du liquide clair surnageant, qu'on introduit dans un autre tube à essai, et on y ajoute 4 ou 5 centimètres cubes de nitro-molybdate d'ammoniaque. S'il y a de l'acide phosphorique en quantité appréciable dans l'engrais, on voit au bout de peu de temps se former le précipité jaune caractéristique de phospho-molybdate ; si l'on avait chauffé à 60 ou 80°, ce précipité eût apparu instantanément. Cette manière d'opérer ne permet de reconnaître que la présence de l'acide phosphorique, sans indiquer à quel état il se trouve.

Phosphate soluble dans l'eau. — Quelques centigrammes d'engrais sont traités par 3 ou 4 centimètres cubes d'eau, dans un petit verre à pied, en triturant avec un agitateur ; au bout de quelques minutes, on verse sur un tout petit filtre et on recueille une partie du liquide qui passe dans un tube à essai ; c'est à ce liquide qu'on ajoute encore du nitro-molybdate d'ammoniaque, comme dans la recherche précédente.

Recherche de l'ammoniaque. — On place 2 ou 3 décigrammes de matière dans un tube à essai, et on les imbibe d'une solution de potasse à $\frac{1}{10}$; en chauffant légèrement, on perçoit l'odeur de l'ammoniaque ; un papier de tournesol rouge préalablement humecté bleuit quand on l'approche de l'orifice du tube, et une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique répand des fumées blanches. Il est bien

entendu que nous nous plaçons dans le cas d'un engrais commercial, où il ne s'agit que de constater grossièrement la présence de sels ammoniacaux, et que s'il n'y avait qu'une faible trace d'ammoniaque, à peine sensible aux réactifs dont nous venons de parler, cela pourrait tenir à la décomposition des matières organiques azotées et il n'y aurait pas lieu dans ce cas de procéder à un dosage de l'ammoniaque.

Recherche des nitrates. — On met quelques décigrammes d'engrais dans un tube à essai, avec quelques morceaux de tournure de cuivre, on humecte légèrement avec de l'eau, et on ajoute 2 ou 3 centimètres cubes d'acide sulfurique; en chauffant, on voit se dégager des vapeurs rutilantes.

On peut encore employer le réactif de Desbassyns de Richemont, qui est d'une très grande sensibilité; quelques centigrammes de matière sont humectés de 5 ou 6 gouttes d'eau, on laisse déposer après avoir trituré avec un agitateur. D'un autre côté, dans un petit verre à pied, on a mis 4 ou 5 centimètres cubes du réactif de Desbassins, puis avec un agitateur, on prélève une goutte du liquide clair, et on la fait tomber à la surface du réactif de Desbassins. — S'il y a du nitrate, on voit apparaître un anneau rose à la surface du réactif et, en agitant celui-ci, il prend une teinte rosée, d'autant plus intense que la quantité de nitrate est plus forte. Il faut avoir bien soin de ne pas mettre plus d'une goutte de la liqueur à essayer, parce qu'avec une quantité plus grande, la réaction ne se produit pas.

Il est très important de constater la présence des nitrates dans les engrais, parce que chaque fois qu'il en existe, le dosage de l'azote par la chaux sodée devient impossible.

Réactif de Desbassyns de Richemont. — On prend de l'acide sulfurique distillé, préalablement bouilli, on y ajoute 5 pour 100 de son poids de sulfate de protoxyde de fer finement pulvérisé et on conserve dans un flacon bouché à l'émeri. Il doit être incolore.

Pour se servir du réactif on en verse 4 ou 5 centimètres cubes dans un petit verre à pied, on laisse tomber, le long de la paroi, une seule goutte du liquide dans lequel on recherche le nitrate; il doit se produire une coloration rose, sous forme d'un anneau, à la partie supérieure du réactif. En agitant, tout le réactif se colore en rose plus ou moins foncé. Lorsqu'on est en présence de quantités extrêmement petites de nitrates, il faut au préalable concentrer la liqueur de manière à la ramener à un volume de quelques gouttes. Dans aucun cas il ne faut mettre plus de deux gouttes de liquide dans le réactif, dont l'échauffement ferait disparaître immédiatement la coloration.

Azote organique. — Lorsqu'il n'y a pas d'ammoniaque, il est facile de reconnaître l'azote organique; on n'a qu'à mettre quelques décigrammes de matière dans un tube bouché par un bout avec un peu de chaux sodée en poudre et chauffer sur un bec de gaz au rouge sombre; la matière dégage des vapeurs ammoniacales, qu'il est facile de reconnaître.

Si on avait constaté la présence de sels ammoniacaux, il faudrait d'abord enlever ceux-ci par un lavage à l'eau et opérer sur le résidu insoluble desséché, comme nous venons de le dire.

Potasse. — 1 ou 2 grammes d'engrais sont traités par 4 ou 5 centimètres cubes d'eau ; on triture avec une baguette, on laisse déposer et on prélève, avec un tube étiré, un peu de cette liqueur, qu'on met dans un verre à pied, en y ajoutant 1 centimètre cube environ d'hyposulfite de chaux, autant de liqueur de bismuth et 10 centimètres cubes d'alcool concentré. — S'il y a de la potasse, il se forme le *précipité jaune caractéristique d'hyposulfite double de potasse et de bismuth.* Les deux réactifs dont nous venons de parler, sont d'ailleurs les mêmes que ceux dont nous avons donné la préparation en parlant de la méthode Carnot.

Recherche de la magnésie. — 1 gramme environ d'engrais à essayer est traité à chaud par 5 centimètres cubes d'acide azotique et autant d'eau ; on filtre sans laver, et on verse, dans la liqueur qui a passé, de l'acide citrique et de l'ammoniaque, comme s'il s'agissait d'un phosphate, puis finalement, on additionne de 2 ou 3 centimètres cubes de phosphate de soude ; on agite et on laisse reposer pendant quelque temps. S'il y a de la magnésie dans le mélange, on la reconnaîtra au précipité cristallin caractéristique de phosphate ammoniaco-magnésien.

Il est très important dans l'analyse des superphosphates de s'assurer de la présence de la magnésie, parce que des précautions spéciales sont à prendre dans ce cas pour le dosage.

La matière organique met généralement obstacle au dosage rigoureux de l'acide phosphorique ; chaque fois qu'on ne risque pas de modifier l'état de l'acide phosphorique, il est prudent de la détruire par la calcination. On en reconnaît facilement la *présence au simple aspect et avec plus de sûreté en chauffant l'engrais dans un tube* bouché par un bout. La carbonisation et le dégagement de goudrons sont un indice certain de la présence des matières organiques.

§ 2. — ÉCHANTILLONNAGE DES ENGRAIS.

Il convient d'apporter les plus grands soins à la prise d'échantillon des engrais; car souvent les divergences dans les résultats des analyses proviennent de ce qu'on n'a pas porté une attention suffisante à cette opération.

Les engrais se présentent souvent sous forme de matière pulvérulente, fine et par conséquent très homogène ; tels sont les phosphates naturels ou précipités, le sang desséché, etc. Dans ce cas, on prend sur la livraison au hasard un certain nombre de sacs ou de tonneaux renfermant l'engrais. On y plonge une sonde par des trous pratiqués *ad hoc* et on la dirige dans tous les sens, et on dépose la matière extraite à chaque coup de sonde, sur une surface très propre ; on fait à la pelle un mélange intime et on prélève sur ce petit tas un échantillon de 300 à 400 grammes qu'on place immédiatement en flacon bouché.

On opère de même à la sonde quand l'engrais est en tas ; en prenant soin de faire pénétrer l'instrument dans toutes les directions ; et si on ne peut pénétrer facilement, on doit pratiquer des tranchées transversales.

Si l'engrais est pâteux ou très compact (superphosphates, sulfate d'ammoniaque, etc.), la sonde ne peut pas pénétrer ; et il faut dans ce cas vider sur des dalles

ou sur un sol très propre un certain nombre de sacs ou de tonneaux; bien mélanger à la pelle, en broyant et émiettant la matière. Sur ce tas, on prélève un échantillon qu'on pulvérise et qu'on introduit dans un flacon.

Les pierres ne doivent jamais être rejetées; elles doivent toujours figurer dans l'échantillon proportionnellement au poids qu'elles ont dans l'engrais même. L'échantillon prélevé doit être d'autant plus important que la matière est moins homogène.

Quand l'engrais est liquide (matières de vidanges, fumier, etc.), on doit, au moment de puiser l'échantillon, remuer énergiquement de manière à mettre toutes les parties solides en suspension. Mais il peut se présenter des cas où l'engrais s'offre dans deux couches de différente densité, l'une qui se dépose, l'autre qui surnage; dans ce cas on prélève séparément un échantillon proportionnel des deux parties, et on les mélange ensuite, ou bien on les analyse séparément suivant le cas.

Lorsque l'échantillon arrive au laboratoire, le chimiste, avant de procéder à l'analyse, doit préparer la matière avec le plus grand soin.

Si l'engrais est homogène, sec et pulvérulent, il suffit de verser le contenu du flacon sur une surface très propre et de le mélanger très intimement à la main ou à l'aide d'une spatule pour lui donner une homogénéité parfaite.

Les parties grossières doivent être pulvérisées au mortier et mélangées aux parties fines; il arrive que l'engrais est trop pâteux et ne peut passer au tamis ni subir l'action du pilon; on peut alors avoir recours, soit au mélange avec un poids connu de matière inerte telle que le sable de Fontainebleau, ou le plâtre, soit à la dessiccation; mais à la condition que l'élévation de température sera sans action chimique. sur les principes constitutifs de l'engrais; ainsi on ne peut sécher un mélange de nitrate et de superphosphate, à moins d'avoir la précaution de neutraliser l'acidité par de la chaux. On ne peut dessécher un engrais contenant des combinaisons ammoniacales volatiles, sans avoir soin d'y introduire de l'acide oxalique en poudre. Mais cette addition d'acide oxalique n'est plus permise si l'engrais contient en même temps de l'acide nitrique; car on aurait à redouter le déplacement de ce principe; il faut dans ce cas préparer deux échantillons, l'un avec acide oxalique destiné au dosage de l'ammoniaque, l'autre sans acide oxalique pour le dosage du nitrate.

Quant aux engrais très peu homogènes, tels que chiffons de laine, rognures, débris et déchets de toute sorte, il faut avoir recours soit au moulin, soit aux ciseaux ou à la hache, en un mot diviser la matière et l'amener au plus grand degré de finesse et d'homogénéité.

Le dosage de l'humidité doit précéder toutes les manipulations qui exposent la matière à l'air libre et peuvent lui faire perdre de l'eau.

§ 3. — ÉCHANTILLONNAGE DU FUMIER DE FERME.

Il est difficile d'obtenir un échantillon représentant exactement la moyenne d'un tas de fumier. Le procédé qui nous paraît le plus recommandable et qui nous a fourni les meilleurs résultats est le suivant :

1° Tas de fumier recouvrant le sol des étables et fumier entier. Les ouvriers qui enlèvent le fumier pour le porter aux champs, le prennent à la fourche et le chargent dans le tombereau ; on a soin de faire mettre de côté sur un endroit propre et bien balayé le contenu d'une fourche à intervalles très réguliers (1 pelletée sur 10 ou 20). On constitue de la sorte un fort échantillon représentant aussi exactement *que possible l'ensemble du chargement.*

Si on opère pour ainsi dire le fanage de cet échantillon, on sépare très nettement deux parties, l'une pailleuse et une autre bien plus fine qui passe à travers les dents de la fourche. On pèse ces deux parties séparément et on les échantillonne séparément aussi. La matière fine est étalée sur le sol : les parties compactes sont divisées, et finalement on fait dans un grand nombre de points à la pelle ou à la main des prises d'échantillons qu'on réunit et qu'on mélange encore une fois et dont on pèse un poids proportionnel.

Quant à la partie pailleuse, on l'étale sur le sol ; on l'échantillonne en tous sens et l'échantillon ainsi formé est divisé en parties fines sur un billot au moyen d'une hache très tranchante, qui remplace le hache-paille. Il est alors très facile de prendre sur cette partie relativement fine un échantillon proportionnel qu'on réunit au précédent. On obtient ainsi une représentation aussi fidèle que possible du tas de fumier envisagé.

Les opérations doivent *se faire très rapidement, le matin autant que possible,* à l'ombre et au frais, pour éviter les dégagements d'ammoniaque.

2° La dessiccation du fumier exige une attention toute particulière ; le chimiste doit avant tout éviter les dégagements d'ammoniaque extrêmement abondants. L'échantillon prélevé comme nous l'avons dit (2kg,500 à 5 kilogrammes) est placé dans une terrine et par couches minces ; à l'aide d'une pipette à jet très fin et contenant en solution une quantité connue d'acide oxalique (50 à 100 grammes), on fait un arrosage de manière que chaque partie soit en contact avec l'acide oxalique ; on brasse et on mélange très intimement, puis on porte à l'étuve. Si pendant la dessiccation on percevait encore l'odeur ammoniacale, on aurait soin d'arroser immédiatement avec une solution acide.

La quantité d'acide oxalique employée doit être rigoureusement notée et on doit dans les calculs d'analyse en tenir compte.

§ 4. — PRISE D'ÉCHANTILLON DES GADOUES[1] OU BOUES DE VILLE, BALAYURES DE RUES.

L'enlèvement des détritus, des ordures ménagères, des balayures des rues, des déchets de toutes sortes provenant des halles et marchés, préoccupe à juste titre les municipalités, qui généralement mettent ces entreprises en adjudication. Les adjudicataires trouvent l'écoulement de ces produits chez les agriculteurs et surtout chez les maraîchers. Il y a là, pour les fermes situées près des villes, une source considérable de matières fertilisantes à bon marché. Mais rien n'est plus variable

1. Le nom de gadoues, à Paris et dans les grandes villes, est réservé aux boues et balayures de villes ; dans le Nord et l'Est, ce nom est plus spécialement appliqué aux matières de vidanges.

que la composition de ces gadoues; on ne devrait donc acheter ces matières que d'après leur composition chimique établie par l'analyse.

L'échantillonnage. — La prise d'échantillon est une opération très importante et aussi très difficile; car il est peu de matières qui soient aussi peu homogènes. Aussi insisterons-nous sur la manière dont il convient d'opérer. Le plus souvent, de grands tombereaux parcourent les rues, enlèvent les matières déposées en petits tas et les transportent soit à un dépotoir où l'agriculteur vient ensuite les enlever, soit sur de grands bateaux qui les transportent au lieu d'utilisation. — Lorsque les matières sont fraîches, elles portent le nom de gadoues vertes; lorsqu'elles sont restées en tas, leur aspect et leur nature sont complètement modifiés, et l'échantillonnage sera différent dans les deux cas.

1° *Gadoues vertes.* — Le mieux est d'assister au déchargement des voitures, et de prélever dans chaque voiture, à trois reprises différentes, à l'aide d'une grande pelle et sans faire aucun triage, la matière telle qu'elle sort du tombereau. Sur un endroit sec et bien balayé, on réunit ces échantillons partiels. Quand on a opéré de la même façon sur un grand nombre de voitures, on mélange à la pelle et à la fourche tous ces échantillons, et on charge une voiture pour les transporter près du laboratoire, à moins qu'on ne puisse sur le champ même faire la prise définitive d'échantillon.

Sur ce premier échantillon, composé de papiers, détritus de toutes sortes, végétaux et animaux, terres, pailles, bois, cendres, pierres, coquilles d'huîtres, verre et porcelaine cassés, etc., il s'agit de prélever un échantillon définitif représentant aussi exactement que possible la moyenne générale. Voici comment nous opérons :

On étend en couche mince la matière sur le sol; deux hommes s'arment d'une fourche à trois dents et la secouent, en opérant comme font les faneurs pour le foin; les parties lourdes se détachent et tombent sur le sol. Ce qui est retenu sur la fourche est mis de côté et remis en tas. Cette manipulation sépare le tas en deux parties distinctes :

1° matières terreuses, lourdes; 2° matières organiques, légères.

Les matières terreuses sont jetées sur une claie dont les mailles sont espacées de 1 centimètre environ, et à laquelle on a soin de donner une forte inclinaison; les parties qui passent à travers les mailles sont fines; on les rend homogènes très facilement à la pelle; on les pèse et on prélève un échantillon, en les étendant sur le sol en couche mince et en prenant par pincées dans un grand nombre de points.

Quant aux parties n'ayant pas passé à la claie, on les trie à la main, mettant de côté les pierres, coquilles, etc., et rajoutant tout ce qui peut avoir une valeur fertilisante sur le tas de matières précédemment enlevées à la fourche. Celles-ci sont étalées en couches minces; on les fouille très soigneusement à la main, de façon à extraire les coquilles, pierres, morceaux de verre, charbon, coke, etc., etc., qui n'ont aucune valeur; toutes ces parties pierreuses sont réunies, pesées et rejetées.

Les matières pailleuses et organiques, débarrassées de pierres, sont pesées, puis échantillonnées en tous sens à la fourche; le petit tas prélevé est coupé sur un billot au moyen d'une hache; les morceaux découpés sont intimement mélangés, étendus sur le sol; on en prend à la main de petites quantités qu'on réunit pour l'analyse.

En résumé, par cette série de manipulations qu'on pourrait qualifier : « Analyse mécanique de la gadoue », on a divisé les gadoues en trois parties bien distinctes :

1°	Matières pierreuses, coquilles, verre, etc , sans valeur, d'un poids.		p
2°	—	fines, passant à la claie.	p'
3°	—	organiques, végétales et animales.	p''
		Le poids total est.	P

Les quotients de $\frac{p\times100}{P}$, $\frac{p'\times100}{P}$, $\frac{p''\times100}{P}$, donnent les proportions pour 100 de ces différentes parties.

Il y a intérêt à analyser séparément les matières fines et les matières organiques; mais ensuite on ramènera par le calcul à l'échantillon brut.

2° *Gadoues fermentées.* — Les gadoues vertes mises en tas se décomposent très rapidement; il y a un dégagement de chaleur intense, et au bout de peu de mois le tas s'est affaissé et est transformé en terreau. Pour y prélever un échantillon, nous ouvrons une tranchée dans plusieurs endroits, et à la bêche nous faisons tomber de haut en bas une tranche de matière; on réunit toutes les tranches, on les mélange intimement et on remplit un sac qu'on transporte au laboratoire. Ce sac est étalé sur une aire propre, divisé à la pelle d'abord, puis la main devient indispensable pour séparer les matières pierreuses et détritus sans valeur ; on en établit la proportion. Quant au restant, il est mélangé et échantillonné comme nous avons expliqué plus haut.

Dans chacun des échantillons prélevés on pèse exactement, après mélange, 1 kilogramme ou 2, et on met à l'étuve pour pouvoir ensuite broyer au concasseur, en prenant garde aux parties dures qui auraient pu échapper au triage.

L'analyse se poursuivra ensuite suivant les procédés indiqués pour les substances analogues et on dosera la chaux, la potasse, l'acide phosphorique et l'azote.

Les résultats obtenus seront rapportés par un calcul très simple à l'échantillon brut.

CHAPITRE VIII

MÉTHODES D'ANALYSE ADOPTÉES PAR LE COMITÉ CONSULTATIF DES STATIONS AGRONOMIQUES ET DES LABORATOIRES AGRICOLES

A la suite des méthodes que nous avons décrites, nous croyons utile de donner *in extenso* un document officiel ayant trait à l'analyse des engrais et qui a été rédigé en vue de la loi sur la répression de la fraude, loi qui a été récemment votée par le Parlement. Quelques-unes des méthodes décrites dans ce rapport sont la reproduction plus ou moins modifiée de celles que nous avons données précédemment. Nous avons cru devoir cependant placer ici le document complet qui doit servir de guide aux personnes chargées de défendre les intérêts de l'agriculture ou d'éclairer les tribunaux qui auront à appliquer la loi.

RAPPORT

fait au Comité des stations agronomiques et des laboratoires agricoles par la sous-commission des méthodes analytiques.

(MM. Schlœsing, *Président;* Aimé Girard, Grandeau; Müntz, *Rapporteur.*)

. . . .

I. — CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

En décrivant les méthodes analytiques qui, dans l'état actuel de nos connaissances, nous paraissent les plus propres à conduire à des résultats exacts, nous avons cru devoir tenir compte des conditions dans lesquelles se trouvent placés les laboratoires d'analyse qui ont à effectuer, dans un temps déterminé, un certain nombre d'opérations.

Il ne s'agissait donc pas uniquement de la précision des procédés, mais encore de la facilité et de la rapidité de leur application. C'est à ce double point de vue que la Commission s'est placée et, dans le choix qu'elle a fait parmi les méthodes analytiques, elle a tenu grand compte des nécessités de la pratique du laboratoire;

mais elle a toujours subordonné toutes les autres considérations à celle de l'exactitude à obtenir dans le dosage.

Les méthodes qui n'ont pas été jugées suffisamment précises ont été écartées. Mais la Commission n'a pas la prétention d'avoir fait une œuvre définitive; elle croit devoir laisser ouverte l'inscription de procédés nouveaux ou perfectionnés, lorsque ceux-ci auront fait leurs preuves.

Il existe quelquefois pour la détermination d'une même substance des moyens différents qui conduisent au résultat exact. Chaque fois que ce cas s'est présenté, la Commission a adopté ces diverses méthodes, laissant à l'opérateur le choix de celle que lui indiqueront ses habitudes, ses ressources, ses préférences personnelles. Mais il ne faut pas oublier que la précision absolue est impossible à atteindre.

L'exactitude des opérations ne dépend pas seulement des méthodes; elle dépend aussi des opérateurs; il y a donc deux causes d'erreur qui tendent à éloigner les chiffres obtenus dans l'analyse du chiffre vrai : l'erreur inhérente au procédé, l'erreur personnelle à l'analyste. Les chiffres que donne le dosage ne sont donc pas mathématiquement égaux au chiffre exprimant la quantité réelle de la substance envisagée et les écarts pourront être d'autant plus grands que la méthode est susceptible de moins de précision et l'opérateur moins habile.

De là résulteront des divergences entre les résultats obtenus par divers chimistes, divergences qui, dans l'esprit de personnes non initiées, pourront ébranler la confiance dans l'utilité et la valeur de l'épreuve analytique et embarrasser les tribunaux chargés de réprimer les fraudes. Les inconvénients de ces divergences sont apparents plutôt que réels et il convient de les discuter.

Dans les transactions commerciales, il suffit d'avoir des chiffres se rapprochant assez de la vérité absolue pour que l'écart soit sans préjudice appréciable pour l'acheteur ou pour le vendeur, et il y a une certaine latitude dans laquelle peuvent se mouvoir les résultats que l'on peut appeler pratiquement exacts. Il faut donc admettre un écart permis, une tolérance, entre le titre indiqué et celui que donne l'analyse.

De là la nécessité de se rendre compte du degré de certitude qu'offre l'analyse chimique des matières fertilisantes.

C'est une tendance des personnes qui ne sont pas initiées aux sciences expérimentales d'attribuer à celles-ci plus de puissance qu'elles n'ont en réalité. Il est du devoir de ceux qui sont chargés de préciser les conditions de l'intervention de la science dans les applications industrielles et commerciales de prémunir contre une confiance trop absolue dans les résultats de laboratoire.

On s'imagine souvent que le nombre de décimales est l'indice d'une plus grande exactitude; rien n'est moins vrai et le chimiste qui se rend compte de la valeur des chiffres ne s'attachera jamais à porter ce nombre au delà de ce qui rentre dans les limites des quantités dont il peut répondre. En général, quand les résultats sont rapportés à 100 de matière analysée, le maximum de précision qu'on puisse espérer ne dépasse pas une unité de la première décimale; il n'y a donc à tenir aucun compte d'une seconde et surtout d'une troisième décimale, et par suite, il est superflu de les employer en exprimant le résultat d'une analyse.

Encore, dans la plupart des cas, n'est-ce pas d'une unité de la première décimale, mais de plusieurs, que les chimistes peuvent s'écarter pour un même pro-

duit. On doit donc regarder comme pratiquement concordants les résultats qui ne diffèrent entre eux que d'un petit nombre d'unités de la première décimale, et ce nombre d'unités pourra être d'autant plus grand que la quantité du corps à doser est elle-même plus grande par rapport à la matière analysée.

Pour fixer les idées nous citons quelques résultats :

Analyse d'un phosphate naturel.

	ACIDE PHOSPHORIQUE. pour 100.
Quantité réelle	17.5
Premier résultat	17.6
Autre résultat	17.0

Un marchand qui aura vendu avec garantie de 17.5 p. 100 d'acide phosphorique, alors que l'analyse n'aura trouvé que 17,0, n'est donc pas convaincu de fraude, puisque l'écart entre les deux chiffres peut provenir du fait de l'analyse aussi bien que d'un manquant réel. Il n'en serait pas de même si l'écart était plus grand.

Analyse d'un phosphate précipité.

	ACIDE PHOSPHORIQUE. pour 100.
Quantité réelle	37.0
Premier résultat	36.5
Autre résultat	37.5

Là encore nous devons admettre que ces divers chiffres sont suffisamment concordants pour les besoins du commerce et que le vendeur qui aurait garanti 37,0, alors que l'analyste n'a trouvé que 36,5, n'est pas convaincu de fraude.

Analyse d'un nitrate de soude.

	NITRATE PUR. pour 100.
Quantité réelle	92.3
Premier résultat	91.8
Autre résultat	92.8

Mêmes observations que pour les cas précédents.

Dosage d'azote dans un engrais organique.

	AZOTE. pour 100.
Quantité réelle	3.5
Premier résultat	3.4
Autre résultat	3.2

Ici les quantités étant plus faibles, on ne peut tolérer que de plus faibles écarts.

Ces exemples ne fixent pas les limites, ils ne sont destinés qu'à montrer que les analystes peuvent s'écarter, en plus ou en moins, de la vérité absolue.

Sans multiplier ces exemples, on peut dire que chaque fois que les écarts ne dépassent pas 1 p. 100 de la substance dosée ou deux unités de la première décimale, les résultats doivent être regardés comme concordants.

Dans certains cas les écarts peuvent être plus grands.

C'est au chimiste à déterminer dans chaque cas particulier où il a à se prononcer sur la fraude dans le commerce des engrais, si l'écart entre le chiffre annoncé et le chiffre trouvé est assez faible pour être imputable aux imperfections de l'analyse ou s'il est de nature à incriminer l'engrais analysé.

Le chimiste doit donc apporter de la prudence et du tact dans l'interprétation de ses résultats. Aussi est-il à désirer que les personnes chargées de se prononcer sur ces questions aient, non seulement la pratique des opérations, mais encore les connaissances scientifiques nécessaires pour attribuer à chaque donnée analytique sa véritable valeur. Le choix de l'expert n'est donc pas indifférent.

Dans le cas de contestations une plus grande attention s'impose à ce dernier, aussi ne doit-il pas se borner à un seul essai, afin de se mettre à l'abri des causes d'erreur accidentelles.

La Commission ne s'est occupée dans ce premier travail que des substances fertilisantes d'après lesquelles on calcule ordinairement la valeur des engrais. Mais il est d'autres substances qui ne sont pas généralement vendues sur titre, dont le rôle est important dans l'amélioration ou l'entretien de la fertilité des terres. Les méthodes analytiques à appliquer à ces substances feront l'objet d'un travail ultérieur. La Commission complétera son œuvre par la description des divers procédés à employer pour l'analyse des substances agricoles en général, amendements, terres, produits de récoltes, etc.

II. — EXAMEN PRÉLIMINAIRE DES ENGRAIS.

Lorsqu'un engrais est soumis à l'examen du chimiste, celui-ci est ordinairement informé des corps dont il doit déterminer la quantité. Dans ce cas, il portera uniquement son attention sur ces corps, sans s'attacher aux autres substances existant dans l'engrais et une analyse qualitative paraîtrait inutile au premier abord. Mais le fait d'avoir négligé cet examen préliminaire peut avoir l'influence la plus préjudiciable sur l'exactitude des résultats, la coexistence de tels et tels corps nécessitant souvent des modifications dans les procédés analytiques. Les engrais constitués par des mélanges sont fréquemment dans ce cas. Pour ne citer qu'un exemple, le dosage de l'azote organique se fera par des procédés différents suivant qu'on aura constaté ou non la présence simultanée d'un nitrate.

L'examen préliminaire par l'analyse qualitative s'impose donc dans la plupart des cas; il ne peut être négligé que lorsqu'on se trouve en présence d'engrais simples, tels que le phosphate naturel, le chlorure de potassium, le sulfate d'ammoniaque, etc.

Recherche qualitative de la potasse. — 2 à 3 grammes d'engrais sont traités par 4 ou 5 centimètres cubes d'eau ; on triture avec une baguette et on jette sur un filtre. C'est dans cette liqueur qu'on peut reconnaître la présence de la potasse par les procédés suivants :

1° A 2 ou 3 gouttes de liquide on ajoute une goutte d'acide chlorhydrique et 8 à 10 gouttes d'alcool, puis une goutte d'acide perchlorique qui formera avec la potasse un perchlorate cristallin presque insoluble.

2° Quelques gouttes de liquide sont additionnées de 2 ou 3 gouttes de solution de bichlorure de platine ; on obtiendra un précipité jaune cristallin de chloroplatinate de potasse, qu'une addition de quelques gouttes d'alcool rendra plus abondant.

Ces deux réactions peuvent cependant aussi se produire avec l'ammoniaque ; elles ne sont absolument certaines que si les sels ammoniacaux ont été au préalable chassés par une calcination de l'engrais.

3° Le réactif de M. Carnot est préférable et peut s'appliquer même en présence des sels ammoniacaux : à quelques gouttes du liquide obtenu par le lavage de l'engrais on ajoute autant de solution d'hyposulfite de soude à 10 p. 100 et 3 ou 4 gouttes d'une liqueur de bismuth, puis de l'alcool en quantité double du volume obtenu par le mélange de ces liquides. Par l'agitation on voit se former un précipité cristallin d'un beau jaune serin, caractéristique de la potasse.

La préparation de la liqueur de bismuth se fait en dissolvant 100 grammes de sous-nitrate de bismuth, à chaud, dans la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique et en étendant le volume à un litre avec de l'alcool à 92°.

Recherche qualitative de l'acide phosphorique. — Quelques centigrammes de matière sont introduits dans un tube à essai avec 2 à 3 centimètres cubes d'acide azotique et autant d'eau ; on fait bouillir pendant deux ou trois minutes et on laisse déposer. Au moyen d'un tube étiré on prélève une partie du liquide clair, auquel on ajoute 4 à 5 centimètres cubes de nitromolybdate d'ammoniaque. S'il y a de l'acide phosphorique en quantité appréciable on obtiendra, au bout de peu de temps, un précipité jaune caractéristique de phosphomolybdate d'ammoniaque, qu'on peut faire apparaître immédiatement en chauffant vers 60-80°. On a ainsi constaté l'existence de l'acide phosphorique, mais sans savoir sous quel état il se présente.

Pour rechercher si c'est à l'état soluble dans l'eau, on opère exactement comme il vient d'être dit, avec cette différence que l'engrais est traité non par de l'acide azotique, mais par de l'eau seulement. Dans la solution aqueuse, le nitromolybdate d'ammoniaque décèlera la présence de l'acide phosphorique.

Quant à l'acide phosphorique soluble au citrate, le mieux, pour le découvrir, est d'opérer comme si l'on voulait faire un dosage de l'acide phosphorique soluble au citrate.

Le nitromolybdate d'ammoniaque se prépare en dissolvant 100 grammes d'acide molybdique dans 400 grammes d'ammoniaque à 0,95 de densité et en ajoutant la solution obtenue, par petites portions et en agitant constamment, à 1 kil. 5 d'acide azotique pur à 1,2 de densité.

Recherche qualitative de l'ammoniaque. — 1 à 2 grammes d'engrais sont traités par 4 à 5 centimètres cubes d'eau ; on laisse déposer et on prélève une partie du liquide surnageant, qu'on introduit dans un tube à essai avec un peu de potasse. En chauffant il se dégage de l'ammoniaque qu'on reconnaît à l'odeur, ou au bleuissement que subit un papier de tournesol rouge, humecté d'eau, qu'on présente à l'orifice du tube, ou encore aux fumées blanches qui se produisent lorsqu'on approche une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique.

Recherche qualitative de l'acide nitrique. — Quelques décigrammes d'engrais sont placés dans un tube à essai avec un peu de limaille de cuivre, humectés d'un peu d'eau et additionnés de 3 à 4 centimètres cubes d'acide sulfurique. En chauffant, on voit se produire des vapeurs rutilantes.

On peut encore employer le réactif de Desbassyns de Richemont, qui est d'une très grande sensibilité. Quelques centigrammes de matière sont traités par 5 ou 6 gouttes d'eau ; on laisse déposer après avoir trituré avec un agitateur. D'un autre côté on met 4 à 5 centimètres cubes du réactif de Desbassyns et, avec un agitateur, on prélève une goutte du liquide à examiner, qu'on laisse tomber à la surface du réactif, qui s'entoure d'un anneau rose s'il y a du nitrate. En agitant, tout le liquide prend une teinte rosée. Il est indispensable de n'ajouter qu'une seule goutte ; si l'on en mettait d'avantage la réaction disparaîtrait immédiatement.

Le réactif de Desbassyns se prépare en ajoutant un peu de sulfate de protoxyde de fer, finement pulvérisé, à de l'acide sulfurique pur et incolore, qu'on a fait bouillir au préalable pour le débarrasser de produits nitreux.

Recherche qualitative de l'azote organique. — Lorsqu'il n'y a pas de sels d'ammoniaque en présence, il est facile de reconnaître l'azote organique en chauffant au rouge sombre dans un tube bouché par un bout, un mélange de quelques décigrammes de matière et de quelques grammes de chaux sodée. Les vapeurs ammoniacales qui se dégagent se reconnaissent facilement ; mais s'il y avait en même temps dans le produit examiné des sels ammoniacaux, il faudrait au préalable éliminer ceux-ci par l'eau et traiter ensuite par la chaux sodée le résidu lavé et desséché.

Recherche qualitative de la magnésie. — Lorsqu'on doit effectuer le dosage de l'acide phosphorique dans un superphosphate, on doit s'assurer de la présence de la magnésie, qui obligerait à modifier la marche ordinaire de l'analyse. On procède de la manière suivante : 1 gramme environ d'engrais est traité à chaud par 5 à 6 centimètres cubes d'acide azotique et autant d'eau. On filtre sans laver, et dans le liquide passé, qu'on amène au volume de 60 à 80 centimètres cubes, on ajoute de l'acide citrique et de l'ammoniaque, comme s'il s'agissait d'un dosage d'acide phosphorique (voir plus loin), puis quelques centimètres cubes de solution au 1/10 de phosphate de soude. S'il y a de la magnésie on obtiendra, au bout de quelques heures, un précipité cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien.

III. — ÉCHANTILLONNAGE DES ENGRAIS.

Prise d'échantillon. — Les engrais peuvent se présenter sous des formes variables; tantôt ils sont pulvérulents, tantôt en masses agglomérées ou pâteuses, tantôt en morceaux durs ou débris plus ou moins gros, tantôt à l'état de pâte plus ou moins liquide, plus ou moins homogène, tantôt enfin à l'état d'un liquide fluide.

Lorsque les engrais sont pulvérulents, et c'est le cas le plus général, leur prise d'échantillon n'offre pas de difficultés. Quand ils sont en sacs, à l'aide d'une sonde suffisamment longue, on prendra l'échantillon dans le sac lui-même, en procédant de la manière suivante :

On ouvre un des angles du sac et on y plonge la sonde en la dirigeant en diagonale vers l'angle opposé; on répète la même opération successivement sur chacun des quatre angles du sac; mais lorsque le lot est considérable, il faut répéter la même opération sur un certain nombre de sacs pris au hasard. On réunit tous les produits de ces prélèvements, on les place sur une toile ou sur un papier et on les remue, à la main ou avec une spatule, assez longtemps pour que l'homogénéité puisse être regardée comme parfaite; une partie de ce mélange, représentant 300 à 400 grammes, est placée dans un flacon de verre qu'on bouche avec un bon bouchon de liège.

Lorsque les engrais pulvérulents sont en tonneaux, on perce les deux fonds du tonneau de deux trous, au moyen d'une vrille; ce trou doit être assez grand pour qu'on puisse y introduire la sonde, ce qu'on fait en s'éloignant autant que possible de l'axe du tonneau. Le mélange se fait d'ailleurs comme précédemment.

Lorsque l'engrais est en tas, on peut également se servir de la sonde pour y prélever l'échantillon moyen; mais il faut avoir soin de faire pénétrer cet instrument jusque dans les parties centrales du tas, de même que jusque dans les parties inférieures. Si le tas est trop volumineux pour qu'on puisse arriver à ce résultat, le meilleur moyen consiste à faire une tranchée vers le centre du tas et à prélever ensuite dans un grand nombre de points placés dans les diverses parties du tas, en y comprenant ceux que la tranchée a rendus libres, les échantillons au moyen de la sonde.

Lorsque l'engrais est en masse pâteuse ou compacte, et qu'il se trouve en sacs ou en tonneaux, il est indispensable de vider plusieurs sacs pris au hasard, sur un plancher ou sur des dalles préalablement balayées; on mélange alors à la pelle le tas obtenu et on prélève, en différents points de ce tas, des pelletées de l'engrais. Ce nouvel échantillon formé est divisé et mélangé, pulvérisé ou concassé, autant que possible, à l'aide d'une batte ou d'un marteau; on mélange finalement à la main cette matière plus ou moins pulvérulente et on l'introduit dans un flacon ou dans une boîte métallique.

Quand l'échantillon est primitivement en tas, on procède de la même manière, en pratiquant une tranchée comme il a été expliqué plus haut.

On ne doit dans aucun cas, dans l'une ou l'autre de ces opérations, éliminer les pierres ou les parties étrangères de l'engrais; elles doivent entrer dans l'échantillon

prélevé, dans une proportion autant que possible égale à celle dans laquelle elles existent dans l'engrais.

Des matières peu homogènes, rognures, chiffons, etc., sont disposées en tas et bien mélangées à la pelle; sur ce mélange, on prélève à la main, dans un très grand nombre d'endroits, une poignée de matière, on réunit le produit de tous ces prélèvements, qu'on mélange à nouveau avec la main et sur lequel on prend finalement l'échantillon destiné à l'analyse.

Moins la matière est homogène, plus grand devra être l'échantillon destiné à l'analyse; dans quelques cas, il faut prélever jusqu'à 5 et 4 kilogrammes de matière. Cet échantillon est introduit dans une boîte métallique ou dans une caisse en bois bien hermétique.

Les engrais qui sont en pâte plus ou moins liquide (par exemple les vidanges), peuvent présenter deux cas : ou bien ils sont homogènes, et alors il suffit de les mélanger à la pelle et d'en remplir un flacon; ou bien ils se séparent en deux parties, l'une plus fluide, l'autre plus consistante; dans ce cas, il est indispensable de prélever de l'une et de l'autre dans une proportion égale à la proportion dans laquelle elles existent dans le lot à examiner.

Les parties liquides sont remuées et aussitôt, sans laisser le temps de déposer, on en prélève une quantité proportionnelle.

Les parties solides sont divisées à la bêche, on y prélève un échantillon proportionnel et on réunit les deux lots dans un grand flacon à large goulot hermétiquement bouché.

Préparation de l'échantillon au laboratoire. — La prise d'échantillon est une opération qui a autant d'importance que l'analyse elle-même; il convient d'y apporter les soins les plus minutieux, aussi bien dans l'échantillonnage sur place que dans la préparation de l'échantillon au laboratoire.

Cette dernière opération doit consister à donner une homogénéité parfaite au produit soumis à l'examen et, dans aucun cas, même alors que celui-ci paraît homogène, on ne doit se dispenser d'en opérer le mélange préalable. La manière de procéder variera avec la nature de l'engrais. Si celui-ci n'est pas pulvérulent, il faut le pulvériser dans la limite du possible, et opérer ensuite le mélange au mortier. Dans certains cas, comme celui des superphosphates, on a adopté l'usage de passer la matière à travers un tamis de 1 millimètre, en ayant soin de faire entrer dans l'échantillon les parties grossières après pulvérisation, et qui seraient restées sur le tamis.

Lorsque les matières sont trop pâteuses pour être divisées au mortier, on peut les diviser au moyen d'un couteau ou d'une spatule et ensuite opérer le mélange par une sorte de malaxage. On peut encore y incorporer un poids connu de matière pulvérulente inerte, comme par exemple du sable de Fontainebleau; mais dans ce cas, il faut procéder à un mélange très prolongé. On tiendra compte, dans le calcul, des quantités de matière inerte introduites.

Le plus souvent, l'état pâteux n'est dû qu'à l'humidité de la matière.

Dans ce cas, on en prend un échantillon volumineux qu'on pèse et qu'on dessèche; on rentre alors dans le cas des engrais pulvérulents, mais il faut tenir compte dans le calcul de l'humidité enlevée. Avant cette opération, il convient de

s'assurer que le produit n'est pas modifié par la dessiccation, comme le seraient, par exemple, des superphosphates. Pour ces derniers, qui sont souvent à l'état plus ou moins aggloméré, il est d'usage d'introduire dans leur masse, pour les diviser, une certaine quantité de sulfate de chaux ; on obtient alors une substance de nature pulvérulente.

Pour les rognures, débris, chiffons, etc., en un mot pour les engrais très peu homogènes, il faut les diviser, autant que possible, à l'aide de ciseaux ; s'ils ne sont pas trop durs, on peut encore les passer au moulin. On mélange alors à la main, mais on n'arrive jamais à l'homogénéité complète. Pour obvier à cet inconvénient, on prélève pour l'analyse une quantité plus considérable de matière, qu'on prépare suivant les cas, de manière à opérer l'analyse définitive sur une partie proportionnelle du produit rendu homogène par la préparation qu'on lui a fait subir.

Pour les engrais en pâte plus ou moins liquide, on les dessèche au préalable à 100 degrés, en y introduisant un peu d'acide oxalique dans le cas où ils contiendraient des combinaisons ammoniacales volatiles. Le produit de la dessiccation est passé au moulin.

Cependant avant de procéder à une dessiccation, on doit s'assurer qu'aucune modification ne peut être apportée dans la composition de l'engrais. Ainsi dans le cas d'un mélange contenant du superphosphate et du nitrate, la dessiccation pourrait éliminer de l'acide nitrique, si l'on n'avait pas soin de neutraliser au préalable le phosphate acide par une base, telle que la chaux.

Pour un engrais contenant à la fois des nitrates et des combinaisons ammoniacales volatiles, l'addition d'acide oxalique pourrait également éliminer de l'acide nitrique pendant la dessiccation. Il faut dans ce cas dessécher deux lots, l'un avec de l'acide oxalique, pour le dosage de l'ammoniaque, l'autre sans acide oxalique pour le dosage du nitrate.

Le dosage de l'humidité initiale, même dans les engrais pulvérulents, est utile à pratiquer chaque fois qu'on a à faire subir un maniement prolongé à l'air, car ce maniement pourrait entraîner une dessiccation partielle et la composition de l'engrais se trouverait modifiée. La détermination préalable de l'humidité, met à l'abri de cette cause d'erreur.

L'analyse qualitative doit donc précéder toutes les autres opérations, puisque c'est elle qui nous fixera sur les procédés à employer tant pour la préparation de l'échantillon que pour le dosage.

Le chimiste devra apporter le plus grand soin à ces opérations préliminaires et discuter dans chaque cas la marche à suivre.

IV. — DOSAGE DE LA POTASSE.

1° Dosage de la potasse dans un chlorure de potassium par l'acide perchlorique. (Méthode de M. Schloesing.)

Le chlorure de potassium est l'engrais potassique le plus communément employé ; la potasse est le seul élément qu'il soit utile d'y doser.

On dissout dans de l'eau 50 grammes du chlorure à essayer, on étend la solution à un litre et on la rend homogène: à l'aide d'une pipette graduée, on prélève 20 centimètres cubes de cette solution, qui correspondent à un gramme de matière. On ajoute goutte à goutte une solution saturée de nitrate de baryte, et on s'arrête exactement au moment où une goutte de réactif ne produit plus de trouble dans la liqueur; pour bien saisir le moment où il faut s'arrêter, on verse la goutte le long de la paroi du vase en regardant si, à l'endroit du contact des deux liquides, il ne se forme plus de nuage. Si l'on attend quelques instants avant chaque addition de nitrate de baryte, il est facile de saisir le point précis auquel il faut s'arrêter. On précipite ainsi les traces d'acide sulfurique qui se trouvent toujours dans ces chlorures.

On verse alors, sans filtrer, dans une capsule à fond plat de 7 centimètres de diamètre, en lavant le vase à deux reprises avec quelques gouttes d'eau, puis on évapore, au bain de sable, jusqu'à ce que le liquide soit concentré à 5 centimètres cubes environ.

On ajoute 5 centimètres cubes d'acide nitrique à deux ou trois reprises, en évaporant chaque fois à un petit volume, sans chauffer beaucoup, pour ne pas faire de vapeurs chloronitriques. On élimine ainsi le chlore qui pourrait donner naissance à des projections pendant la transformation en perchlorate. Pour être assuré de l'élimination complète du chlore, on condense les vapeurs de la capsule sur une lame de verre et on y ajoute une goutte d'azotate d'argent. Si aucun précipité ne se produit, tout le chlore est enlevé.

Après la concentration, on ajoute dans la capsule une solution d'acide perchlorique. L'acide perchlorique que l'on emploie doit avoir une densité de 1.7; il contient alors environ 90 pour 100 d'acide perchlorique réel. On étend l'acide d'eau, de telle manière que 10 centimètres cubes de la solution contiennent $1^{gr},6$ d'acide réel. En employant dans chaque dosage 10 centimètres cubes de cette solution, on est sûr d'avoir toujours une quantité suffisante d'acide perchlorique, celle-ci étant calculée de manière à pouvoir saturer un gramme de chlorure de sodium.

On évapore à sec au bain de sable, en s'arrêtant lorsque les fumées blanches de l'acide perchlorique, mis en excès, ont cessé de se produire; puis on arrose la matière avec cinq ou six gouttes d'eau pour empêcher la formation de sulfate de potasse qui eût pu se produire par une double décomposition entre le perchlorate de potasse et le sulfate de baryte, on chasse cette eau par évaporation et on ajoute, dans la capsule refroidie, 10 centimètres cubes d'alcool à 95 degrés qu'il est bon de saturer au préalable de perchlorate de potasse pur.

Au moyen d'une petite baguette de verre, aplatie à un bout, on écrase toute la masse cristalline de manière à ce que l'alcool l'imprègne complètement; on laisse reposer et on verse l'alcool de lavage sur un très petit filtre plat, destiné à recueillir les particules solides qui pourraient se trouver entraînées. Il est nécessaire, pour obtenir une bonne filtration, de se servir de papier Berzélius. On remet 5 centimètres cubes d'alcool dans la capsule et on procède de la même manière que précédemment, à trois ou quatre reprises différentes; puis comme il pourrait rester encore, dans l'intérieur des cristaux, des sels solubles dans l'alcool et qu'il convient d'enlever, on ajoute sur le résidu salin 5 centimètres cubes d'eau, on chauffe au bain de sable, jusqu'à ce que cette eau soit de nouveau évaporée, et on reprend

une dernière fois par quelques centimètres cubes d'alcool; les perchlorates de baryte, de soude, de chaux, etc., ont été enlevés par l'alcool dans lequel ils sont très solubles, il ne reste dans la capsule et sur le filtre qu'un mélange de perchlorate de potasse et d'une petite quantité de sulfate de baryte insoluble; 25 à 30 centimètres cubes d'alcool sont en général suffisants pour opérer le lavage; mais si l'on a eu la précaution de saturer l'alcool de lavage, au préalable, de perchlorate de potasse, il n'y a aucun inconvénient à pousser le lavage plus loin, jusqu'à 40 à 50 centimètres cubes.

Le perchlorate de potasse est soluble dans l'eau bouillante; on met dans la capsule 20 centimètres cubes d'eau, on chauffe presque à l'ébullition au bain de sable, pendant cinq minutes, en évitant toute projection et on jette le liquide chaud sur le petit filtre qui a servi aux lavages à l'alcool; les liqueurs sont reçues dans une petite capsule de porcelaine à fond plat, qu'on a tarée préalablement. On remet 5 centimètres cubes d'eau dans la première capsule; on fait bouillir et on rajoute sur le filtre, on répète à quatre ou cinq reprises les lavages à l'eau bouillante, chaque fois avec 5 centimètres cubes d'eau. Cette filtration a pour but d'éliminer les matières insolubles : silice, sulfate de baryte, etc., qui souillaient le perchlorate.

On a évaporé à mesure le liquide filtré recueilli dans la capsule tarée, afin qu'elle pût contenir toutes les eaux de lavage.

Le perchlorate de potasse a une tendance à grimper le long des parois pendant l'évaporation et il passe souvent ainsi sur les bords extérieurs de la capsule. On peut remédier à cet inconvénient en ajoutant dans la capsule, avant l'évaporation, deux ou trois gouttes d'acide perchlorique qui empêche le perchlorate de déborder.

Quand l'évaporation est complète et que toute fumée blanche a disparu, on chauffe à 150 degrés environ, pendant dix minutes; l'augmentation de poids de la capsule correspond au perchlorate de potasse, dont le poids multiplié par 0,339 donne le poids de la potasse contenue dans un gramme de sel essayé.

Quand les quantités d'acide sulfurique sont notables, il faut procéder d'une autre façon et séparer cet acide au préalable.

2° Dosage de la potasse dans un sulfate de potasse par l'acide perchlorique. (Méthode de M. Schloesing.)

25 grammes de sulfate de potasse sont versés dans un verre de 500 centimètres cubes de capacité, on y ajoute environ 100 centimètres cubes d'eau bouillante en agitant de manière à opérer la dissolution, on laisse en contact pendant quelques minutes et on décante dans un ballon jaugé de 500 centimètres cubes; on lave le verre à plusieurs reprises, avec de petites quantités d'eau bouillante, de manière à dissoudre tout le sel et on s'arrête au moment où l'on a presque atteint dans le ballon le volume de 500 centimètres cubes. On laisse alors refroidir, on complète le volume à 500 centimètres cubes et on agite de manière à avoir un liquide homogène.

20 centimètres cubes de cette solution, correspondant à un gramme de sel à

ssayer, sont versés dans un ballon d'environ 200 centimètres cubes avec 50 cenimètres cubes d'eau ; on porte à l'ébullition et on ajoute, par petites portions, une olution de nitrate de baryte, aussi longtemps qu'une nouvelle addition fait naître un précipité. Lorsque la précipitation est complète, on ajoute un petit excès de carbonate d'ammoniaque en poudre, destiné à précipiter la baryte mise en excès et on porte à l'ébullition pendant quelques minutes; on filtre après avoir laissé déposer. La liqueur est évaporée au bain de sable à un petit volume, puis additionnée de 10 centimètres cubes d'eau régale faible, contenant 1/5 d'acide chlorhydrique seulement; on évapore de nouveau presque à sec, en plaçant un entonnoir renversé sur la capsule, et on ajoute encore une fois ou, mieux, deux fois de la même eau régale, en chassant toujours celle-ci par l'évaporation; les sels ammoniacaux sont ainsi éliminés; leur azote s'en va à l'état libre; finalement on traite une fois par l'acide azotique pour avoir le sel à l'état de nitrate, on évapore à sec, on additionne de 10 centimètres cubes d'acide perchlorique, dilué suivant la formule précédemment donnée.

On évapore à sec; après élimination complète des vapeurs d'acide perchlorique en excès, on laisse refroidir, et on lave, comme il est dit à propos du chlorure de potassium, par de l'alcool fort saturé de perchlorate de potasse ; mais ici il n'y a comme résidu insoluble que le perchlorate, on se contente de dissoudre par un fin *jet d'eau bouillante le sel qui a été entraîné sur le filtre, et on reçoit ce liquide dans* la capsule, dans laquelle est restée la plus grande partie du perchlorate; on évapore à sec et on pèse.

Lorsqu'on a versé le nitrate de baryte avec précaution et que, par suite, on n'en a mis qu'un très léger excès, on peut se dispenser de l'emploi du carbonate d'ammoniaque et on abrège ainsi notablement l'opération. Mais, dans le cas du sulfate de potasse, il est difficile de s'arrêter juste au moment de la saturation de l'acide sulfurique.

3° Dosage de la potasse dans un engrais complexe par l'acide perchlorique.

On suppose que cet engrais contient de la matière organique, des sels ammoniacaux, du superphosphate de chaux et un sel de potasse, chlorure ou sulfate; ce cas se présente fréquemment dans la pratique. Le procédé à appliquer est le même pour les engrais complexes, les guanos et les poudrettes.

On prend 5 grammes de matière, on les mêle intimement dans un mortier avec un gramme de chaux hydratée, on verse dans une capsule en porcelaine, on humecte la masse avec quelques gouttes d'eau, on dessèche et on calcine à très basse température, sans dépasser le rouge sombre. Dans cette opération, les superphosphates reviennent à l'état insoluble, la matière organique est carbonisée et les sels ammoniacaux sont éliminés; on reprend par de très petites quantités d'eau bouillante, on filtre, on lave à l'eau bouillante en s'arrangeant de manière à n'avoir pas plus de 80 centimètres cubes de liqueur environ ; toute la potasse se trouve dissoute.

Dans cette liqueur on ajoute, par petites portions, aussi longtemps qu'il se forme un nouveau précipité, de l'eau de baryte, dont on évite de mettre un excès considérable; on sépare l'excès de baryte introduit au moyen d'une solution con-

centrée de carbonate d'ammoniaque, en évitant également de mettre un grand excès de cette dernière solution; on porte à l'ébullition, on filtre et on lave; on évapore à un petit volume, puis on traite à plusieurs reprises par de l'acide nitrique additionné d'un cinquième d'acide chlorhydrique, en évaporant chaque fois, et on termine l'opération comme dans le cas d'un sulfate. L'addition d'acide chlorhydrique a pour but de produire de l'eau régale qui détruit les sels ammoniacaux. Le résultat obtenu correspond à 5 grammes de matière employée. Quand l'engrais est très riche en potasse, par exemple quand il en contient plus de 10 pour 100, il ne faut opérer que sur deux grammes de matière.

4° Dosage de la potasse dans les salins et dans les potasses raffinées, par la méthode au platine et au formiate de soude de MM. Corenwinder et Contamine.

Dans ces dernières années, on a préconisé l'emploi d'une méthode qui est rapide et exacte, quand on la pratique avec tout le soin voulu. On peut la regarder comme aussi précise que le procédé au perchlorate. Elle s'applique en général aux sels de potasse. Mais il est utile de s'assurer au préalable que ceux-ci ne contiennent pas d'ammoniaque; si la présence de cette base était constatée, il faudrait chauffer au rouge le sel à essayer avant de procéder au dosage; les sels ammoniacaux sont ainsi éliminés; mais il faut éviter de pousser la température trop haut ou de la prolonger, de crainte de volatiliser les sels de potasse.

On prend 25 grammes de sel à analyser, on calcine comme on vient de le dire, mais seulement dans le cas très rare où il y a des sels ammoniacaux ou de la matière organique, on dissout à l'ébullition dans 600 ou 800 centimètres cubes d'eau, on laisse refroidir et on amène le volume total à un litre; après avoir rendu le liquide homogène, on en filtre une partie; on prélève 20 centimètres cubes, correspondant à 5 décigrammes de matière, on acidule la liqueur par de l'acide chlorhydrique, on évapore à sec et on pèse le résidu salin afin de savoir quelle quantité de bichlorure de platine il faut y ajouter pour que ce dernier soit en excès. On calcule la quantité de bichlorure, de manière à ce qu'elle soit suffisante pour saturer la quantité du sel pesé, que l'on considère comme étant du chlorure de sodium; l'équivalent de la soude étant moins élevé que celui de la potasse, on est sûr, de cette manière, d'avoir un excès de chlorure de platine. La solution de chlorure de platine devra contenir, dans 100 centimètres cubes, 17 grammes de platine; chaque centimètre cube de cette solution sera suffisant par décigramme du poids du résidu salin obtenu. On évapore le mélange dans une capsule à fond plat au bain-marie; la capsule est placée sur un rond métallique qui est lui-même séparé des bords du bain-marie par un gros rond de carton, destiné à empêcher le bichlorure de platine d'être chauffé au delà de 100 degrés, température au-dessus de laquelle il pourrait se former un peu de sous-chlorure de platine, insoluble dans l'alcool.

On pousse l'évaporation jusqu'au moment où le produit a une consistance pâteuse et se prend en masse par le refroidissement; il faut éviter une dessiccation complète. Après refroidissement, on laisse digérer pendant plusieurs heures avec 15 centimètres cubes d'alcool à 95 degrés, en ayant soin de placer la capsule sous une petite cloche. On agite de temps en temps avec une baguette le contenu de la

capsule, on décante le liquide surnageant sur un petit filtre, on lave avec l'alcool jusqu'au moment où le liquide qui passe est tout à fait incolore.

On avait recommandé d'employer un mélange d'alcool et d'éther; mais le traitement par ce mélange ne se fait pas sans difficulté; il est rare que le liquide ne grimpe pas le long des parois de la capsule et ne déborde sur la paroi extérieure. Cet inconvénient est difficile à éviter avec l'emploi du mélange d'alcool et d'éther, mais ce lavage peut aussi s'opérer avec de l'alcool seul à 95 degrés, qui ne dissout pas de chloroplatinate de potasse. Dans ce cas le liquide grimpe moins.

On a ainsi obtenu, comme résidu insoluble, un mélange de chloroplatinate de potasse avec des quantités variables de phosphate de soude, de silice, d'oxyde de fer, etc. On dissout par l'eau bouillante la matière restée dans la capsule et on la verse sur le filtre, on continue le lavage de la capsule et du filtre par l'eau bouillante, jusqu'au moment où tout le chloroplatinate est dissous, ce qu'on constate facilement par la décoloration du filtre. La solution de chloroplatinate est reçue dans une capsule bien vernissée et dans le vernis de laquelle il ne se trouve pas de stries. On chauffe au bain de sable jusqu'à l'ébullition et on verse, par très petites portions, du formiate de soude dissous dans l'eau, tout en retirant la capsule du feu, pour éviter les projections. La réaction est assez vive, le platine est réduit à l'état métallique. On ajoute du formiate de soude jusqu'à ce que le liquide soit complètement décoloré. On peut avantageusement remplacer la capsule par un vase en verre trempé ou en verre de Bohême, à bec, qu'on recouvre d'un verre de montre pendant la réaction. Non seulement on évite ainsi des pertes par projection, mais on est aussi à l'abri des inconvénients que présentent dans les capsules les stries sur lesquelles le platine adhère fortement.

Le platine s'est précipité sous forme de poudre noire; pour le concréter, on évapore le liquide à peu près à moitié, on verse sur un petit filtre, en y faisant tomber le platine avec de l'eau froide légèrement acidulée et, lorsque tout le platine est réuni sur le filtre, on achève le lavage à l'eau bouillante. Il arrive souvent que le platine passe à travers le filtre, ce qu'on remarque facilement à la teinte d'un gris métallique que prend le liquide filtré; il faut alors laisser déposer ce liquide du jour au lendemain, décanter la partie surnageante et ajouter sur le filtre le dépôt noir qui s'est formé, en employant encore de l'eau froide pour le lavage; mais cet inconvénient ne se produit que lorsque le liquide n'a pas été suffisamment évaporé pour concréter le platine; il faut donc donner une grande attention à cette évaporation.

Le filtre est séché et calciné, on obtient ainsi le poids du platine correspondant à celui de la potasse (100 de platine équivalent à 47,57 de potasse). Le procédé s'applique non seulement au chlorure de potassium, mais aussi aux salins, aux potasses raffinées et même au sulfate de potasse, sans séparation préalable de l'acide sulfurique.

5° Dosage de la potasse à l'état de chlorure double de platine et de potassium. Séparation de la potasse et de la soude.

Ce procédé de dosage classique fournit de bons résultats; il est fondé sur la pro-

priété que possède le bichlorure de platine de donner, avec les chlorures de potassium et de sodium, des chlorures doubles de potassium et de sodium, qu'il est facile de séparer, le chloroplatinate de potasse étant insoluble dans l'alcool, tandis que le chloroplatinate de soude y est soluble.

La première opération consiste à ramener la potasse et la soude à l'état de chlorures.

Soit le cas d'un engrais complexe, il faut commencer par détruire la matière organique et les sels ammoniacaux par une calcination ou un grillage; mais en ayant soin de ne pas pousser la température trop loin, de peur de volatiliser de la potasse. Le produit de la calcination qui, suivant la richesse présumée de l'engrais, provient de 1 à 5 grammes de matière primitive, est traité par de l'eau chaude; on ajoute à la solution, qu'il est inutile de filtrer au préalable, un léger excès d'eau de baryte, puis on filtre. Dans la solution filtrée, on ajoute du carbonate d'ammoniaque en excès; on fait bouillir, on filtre de nouveau et on évapore à sec la solution claire dans une capsule de platine; on ajoute à la matière 4 ou 5 grammes d'acide oxalique en poudre de manière à recouvrir la matière, on humecte avec quelques gouttes d'eau pour encroûter l'acide oxalique au-dessus de la matière, on recouvre d'un entonnoir qui pénètre de quelques millimètres dans la capsule, on chauffe modérément au bain de sable, en ajoutant de temps en temps quelques gouttes d'eau; puis on chauffe plus fort au bain de sable, jusqu'à ce que tout dégagement de gaz et de vapeur ait cessé. Il se forme dans l'intérieur de la capsule des gaz réducteurs, notamment de l'oxyde de carbone, qui réagissent sur les azotates et achèvent de les transformer en carbonates. On n'a pas à craindre de pertes pendant cette opération, parce que l'acide oxalique, en se décomposant, tout en bouillant vivement, ne projette pas de matière. Il ne faut pas craindre à la fin de l'opération de porter la capsule jusqu'au rouge, qu'on maintient pendant quelques instants. On reprend par de petites quantités d'eau chaude, on filtre si c'est nécessaire; la magnésie, le carbonate de chaux, etc., restent sur le filtre; dans la solution filtrée, dans laquelle les alcalis se trouvent à l'état de carbonates, on met de l'acide chlorhydrique, on évapore à sec et on pèse le mélange des chlorures, auquel on ajoute une quantité connue de chlorure de platine, comme il est expliqué précédemment; on évapore à sec au bain-marie, mais sans prolonger la dessiccation au delà de ce qui est indispensable.

Le résidu est repris par de l'alcool à 95°, qu'on laisse pendant quelque temps séjourner sur la matière, après avoir bien agité afin d'obtenir la précipitation complète du chloroplatinate. Cette digestion doit se faire sous une petite cloche à bords rodés et suiffés, reposant sur une plaque de verre dépolie. On empêche ainsi l'alcool de s'évaporer et de former sur les parois de la capsule des dépôts qui finissent par atteindre et dépasser le bord supérieur du vase.

On lave au moyen de cet alcool, en décantant les liqueurs sur un petit filtre placé lui-même dans un autre filtre d'un poids identique, qui lui sert de tare sur les deux plateaux d'une balance; le lavage est prolongé jusqu'à ce que les liqueurs passent tout à fait incolores. On s'arrange, pendant le lavage, de manière à faire tomber sur le filtre toute la matière, en détachant avec une barbe de plume celle qui resterait dans la capsule; on dessèche à une température ne dépassant pas 95° et on pèse le chloroplatinate recueilli sur le filtre intérieur. On peut encore laisser la

matière dans la capsule dans laquelle on fait tomber, au moyen d'un fin jet d'alcool, le chloroplatinate qui était entraîné sur le filtre. On pèse dans la capsule même, après dessiccation à 95°. La pesée doit se faire rapidement à cause de l'hygroscopicité de la matière.

Lorsqu'on a recueilli le précipité sur le filtre, il est prudent d'introduire celui-ci, au sortir de l'étuve, dans un étui en verre léger, bouché à l'émeri, en prenant la précaution de tarer cet étui avec un autre semblable, dans lequel on mettra le filtre vide. Le poids obtenu multiplié par 0,193 donne la quantité de potasse correspondante.

6° Détermination de la soude.

On peut doser la soude par différence. Étant donné qu'on connaît le poids du mélange de chlorure de potassium et de chlorure de sodium et qu'on a dosé comme on vient de le dire la potasse, *on n'a qu'à retrancher, du poids total, le poids du* chlorure de potassium correspondant à la potasse obtenue; on aura ainsi le poids du chlorure de sodium.

Mais il vaut mieux opérer un dosage direct : la soude se trouve tout entière dans la dissolution alcoolique, dont on a séparé par filtration le chloroplatinate de potasse. Cette liqueur est évaporée à sec, au bain de sable, dans un verre de Bohème d'environ 100 centimètres cubes de capacité. Le résidu est formé de chloroplatinate de soude et d'un peu de bichlorure de platine. On adapte au verre de Bohème un bouchon de liège avec deux tubes. On maintient l'appareil sur un bain de sable à une douce chaleur, on fait arriver par l'un des tubes, qui plonge jusqu'au fond du verre de Bohème, un courant d'hydrogène, l'autre tube sert au dégagement des gaz. L'hydrogène réduit complètement les sels de platine. Pour faciliter l'attaque du résidu solide dans toute son épaisseur, on ajoute quelques gouttes d'eau; quand toute la surface a noirci, on agite, on évapore à sec et on fait de nouveau passer de l'hydrogène. On répète trois ou quatre fois cette opération, en s'arrêtant au moment où l'eau ajoutée ne se colore plus en jaune; *on n'a plus alors qu'un mélange* de platine réduit et de chlorure de sodium. Aucune trace de ce dernier n'a été perdue, car la température *n'a pas dépassé* 100°. *On dissout le chlorure de sodium par des* lavages à l'eau. Ce liquide, qui doit être absolument incolore, est évaporé à sec dans une capsule de platine et pesé: on obtient ainsi le poids du chlorure de sodium. Comme vérification, la somme du poids du chlorure de potassium, calculée d'après le chloroplatinate et le poids du chlorure de sodium trouvé, doit être égale au poids initial du mélange des deux chlorures.

V. — DOSAGE DE L'AZOTE SOUS SES DIVERS ÉTATS.

1° Dosage de l'azote organique par la chaux sodée dans un engrais riche ne contenant pas de nitrate (Ex. : sang desséché).

L'azote qui se trouve à l'état organique dans les engrais se transforme en ammo-

niaque lorsqu'on chauffe la matière avec de la chaux sodée. Cette réaction est la base du procédé d'analyse dont il est ici question. La présence des nitrates ne permet pas l'emploi de cette méthode.

Dans un tube de verre vert bien nettoyé et fermé par un bout, long de 35 à 40 centimètres, on met d'abord, sur une longueur de 2 centimètres, de l'oxalate de chaux, puis sur 5 centimètres de longueur, de la chaux sodée en petits fragments et on y introduit un mélange, fait dans un mortier, de 50 centigrammes de matière à analyser, avec de la chaux sodée réduite en poudre grossière ; ce mélange ne doit pas occuper une longueur de plus de 12 à 15 centimètres dans le tube. Au moyen de petites quantités de chaux sodée, on lave le mortier et la main de cuivre qui a servi à l'introduction de la matière, puis on achève de remplir le tube, jusqu'à 4 centimètres de l'extrémité, par de la chaux sodée en petits fragments. On bouche au moyen d'un tampon d'amiante assez serré pour empêcher tout entraînement de la chaux sodée par le dégagement gazeux ; on essuie soigneusement avec un papier le bord intérieur du tube et on bouche avec un bouchon de liège, puis on enroule autour du tube une bande de clinquant, en laissant libres les deux extrémités du tube sur une longueur de 4 centimètres ; on fixe le clinquant au moyen de fils de cuivre tordus, et on remplace le bouchon de liège par un bouchon de caoutchouc, portant un tube à gaz recourbé à angle droit et très étiré à sa *partie la plus longue ; on place le tube sur une grille à gaz ou à charbon, puis on* engage l'extrémité étirée du tube abducteur dans un tube à essai de grande dimension, dans lequel on met 10 centimètres cubes de liqueur acide normale et 10 centimètres cubes d'eau, en même temps qu'on colore par une quantité constante de teinture de tournesol ; la partie effilée doit plonger jusqu'au fond du tube à essai. A ce tube on peut substituer une fiole, ce qui évite le transvasement avant le titrage. On peut encore employer un tube à boule de Will et Warrentrapp, mais l'usage de ce tube ne nous paraît pas commode.

On commence à chauffer l'extrémité ouverte du tube ; lorsque cette partie est rouge, on avance progressivement vers la partie où se trouve la matière, en allumant les becs ou approchant les charbons, de manière à obtenir un dégagement de bulles qui soit régulier et pas trop précipité. *On continue ainsi jusqu'à ce que* toute la matière soit décomposée, en chauffant de manière à ce que le tube arrive à la température du rouge sombre, qu'il faut maintenir jusqu'à la fin de l'opération, mais sans la dépasser. Finalement lorsque le dégagement de gaz a presque cessé, on élève la température du tube au rouge vif et on commence à chauffer peu à peu la partie dans laquelle *se trouve l'oxalate de chaux, destiné à fournir de l'hydro*gène, qui chasse les dernières traces d'ammoniaque. Lorsque tout dégagement de gaz a cessé, on dirige, au moyen d'une pissette, un jet d'eau froide sur la partie antérieure du tube, en tenant à la main le tube abducteur et le tube à essai. Le tube en verre vert se brise ; on détache le bouchon, on lave le tube abducteur à l'intérieur et à l'extérieur, en recevant les eaux de lavage dans le tube à essai ; tout le liquide est ensuite transvasé dans un verre à dosage, on lave et on procède au titrage au moyen de la liqueur de potasse, comme s'il s'agissait de doser l'ammoniaque. On prend de même le titre de 10 centimètres cubes d'acide normal et on fait le calcul comme il est expliqué au sujet du dosage de l'ammoniaque. 17 d'ammoniaque correspondent à 14 d'azote.

Il arrive que, lorsque l'engrais contient des sels ammoniacaux, une partie de l'ammoniaque se dégage pendant qu'on fait le mélange dans le mortier. Dans ce cas il faut procéder très rapidement et avoir d'avance la chaux sodée toute pulvérisée. Pour plus de sûreté, on peut triturer la matière avec quelques cristaux d'acide oxalique, avant de la mêler à la chaux sodée.

Il serait préférable de doser d'abord l'ammoniaque toute formée, en la déplaçant par la magnésie, et d'opérer ensuite sur le résidu pour le dosage de l'azote organique par la chaux sodée; mais on allongerait ainsi de beaucoup le dosage. Les précautions que nous avons indiquées pour éviter les pertes d'ammoniaque sont suffisantes.

Souvent l'échantillon sur lequel on opère n'est pas sec et il faut au préalable l'amener à l'état de siccité; mais si cette dessiccation était faite sans précaution spéciale, on pourrait perdre par volatilisation de l'ammoniaque libre ou carbonatée; tel serait le cas du fumier de ferme, du purin, etc. On évite cet inconvénient en ajoutant à la matière assez d'acide oxalique en poudre pour donner une réaction franchement acide à la masse, l'ammoniaque se trouve ainsi fixée à l'état d'oxalate. On peut tenir compte dans le poids de la matière employée pour l'analyse du poids de l'acide oxalique ajouté.

Préparation de la chaux sodée. — Dans une terrine en grès, on met 600 grammes de chaux éteinte en poudre et on verse dessus une solution de 260 grammes de soude caustique dans 250 centimètres cubes d'eau; on fait une pâte qu'on introduit dans un creuset en terre et qu'on chauffe au rouge; on fait sortir la matière encore chaude du creuset, on la concasse rapidement dans un mortier de cuivre, de manière à avoir des grains de la grosseur d'un pois environ et qui ne sont pas trop mélangés de poudre, on enferme cette matière encore chaude dans un flacon bien bouché.

Préparation de l'oxalate de chaux. — Dans une petite bassine de cuivre, on met 100 grammes d'acide oxalique, on y ajoute, en faisant bouillir, assez d'eau pour tout dissoudre, puis on y jette par petites portions de la chaux éteinte en poudre, en remuant constamment, jusqu'à ce que le papier de tournesol indique qu'il y a de la chaux en excès; on évapore d'abord à feu nu en agitant fortement, puis on achève la dessiccation au bain de sable; on met la matière desséchée dans un flacon bien bouché.

2° Dosage de l'azote organique dans un engrais pauvre en azote, ne contenant pas de nitrate.

Le dosage par la chaux sodée s'effectue facilement sur les engrais qui ne contiennent pas de nitrate; c'est le cas que nous supposons encore ici, mais en considérant un engrais moins riche en azote que le précédent. On opère sur 1 gramme de matière; on procède exactement comme à l'article précédent, avec cette seule différence qu'on substitue à l'acide titré normal l'acide titré décime et qu'on se sert d'eau de chaux pour faire la saturation de l'acide. Comme il peut arriver que

l'engrais soit plus riche en azote qu'on ne pensait et que, par suite, les 10 centimètres cubes d'acide décime pourraient se trouver saturés complètement, ce qui occasionnerait une perte d'ammoniaque, il est prudent d'ajouter dans le tube à essai quelques gouttes de teinture de tournesol, qui montreraient, en virant au bleu, que l'acide est saturé; dans ce cas, pour ne pas perdre l'opération, il faudrait ajouter aussitôt 10 autres centimètres cubes d'acide décime et achever l'opération comme précédemment. On tient compte par le calcul des 10 centimètres cubes d'acide décime ajoutés en plus.

Exemple de calcul : il a fallu $26^{cc},5$ d'eau de chaux pour saturer 10 centimètres cubes d'acide titré; la matière contenait plus d'azote que n'en pouvaient saturer les *10 centimètres cubes d'acide placés dans le tube à essai, et on a dû ajouter 10 autres* centimètres cubes. Pour opérer la saturation de cette liqueur, il a fallu $18^{cc},5$ d'eau de chaux. La quantité d'azote sera la suivante :

$$\frac{26,5 + (26,5 - 18,5)}{26,5} \times 0,0175,$$

en admettant que 10 centimètres cubes d'acide titré équivalent à $0^{gr},0175$ d'azote.

3 Dosage de l'azote dans les substances peu homogènes et difficiles à pulvériser. (Procédé de M. Grandeau.)

Il peut arriver que l'engrais azoté soit en morceaux difficiles à diviser et de natures différentes : tel est le cas des déchets de drap, de cuir, de laine, etc.; il est alors impossible d'obtenir un mélange homogène sur lequel on puisse prélever la quantité de matière destinée à l'analyse. Dans ce cas, on traite, dans une capsule de porcelaine, 50 grammes de la matière à analyser, par une quantité d'acide sulfurique concentré suffisante pour imprégner toute la masse; on chauffe au bain de sable en remuant fréquemment, jusqu'à ce que la désagrégation soit complète. Alors on ajoute, par petites portions, de la craie finement pulvérisée, jusqu'à ce qu'on ait obtenu une masse solide, qu'on broie dans un mortier et qu'on mélange avec soin. On n'a pas saturé complètement l'acide par la craie, de sorte que, pendant la manipulation, il ne peut se produire aucune déperdition d'ammoniaque. On prend le poids de la poudre ainsi obtenue, dont on pèse la cinquantième partie pour l'analyse; on opère ainsi sur une matière correspondant à 1 gramme de l'engrais à essayer. Cette partie est traitée par la chaux sodée comme s'il s'agissait d'un dosage ordinaire; là encore, suivant la richesse supposée de l'engrais, on emploie l'acide sulfurique titré normal ou l'acide décime. Cette méthode ne serait pas applicable aux cas où il y aurait des nitrates.

Dans le cas où l'on opérerait le dosage par le procédé Kjeldahl, on ne saturerait pas l'acide, mais on prendrait une fraction déterminée, soit par exemple 1/50 de la bouillie acide obtenue, correspondant à 1 gramme de matière.

4° Dosage de l'azote sous ses trois états dans un engrais complexe.

Le cas se présente fréquemment dans la pratique d'avoir à déterminer, dans un même engrais, l'azote à l'état de nitrate, à l'état d'ammoniaque et à l'état d'azote engagé dans des combinaisons organiques. Le dosage de l'azote en bloc ne pourrait se faire qu'au moyen de la méthode qui consiste à mesurer l'azote en volume. Le procédé ordinaire par la chaux sodée ne donnerait que des indications erronées.

Il est souvent nécessaire de séparer ces diverses formes de l'azote pour les doser isolément, d'autant plus que leur valeur commerciale n'étant pas la même, il est indispensable, pour fixer le prix de l'engrais, de connaître la proportion de chacune d'entre elles.

a. *Dosage de l'azote nitrique.* — On prend 66 grammes de matière qu'on triture dans un mortier, avec un peu d'eau; on épuise par l'eau en décantant la liqueur dans un ballon jaugé d'un litre, et lavant le résidu un grand nombre de fois, jusqu'à ce qu'on ait complété le volume d'un litre; tout le nitrate est en dissolution, on le dose comme il est expliqué au paragraphe traitant de l'analyse des nitrates.

b. *Dosage de l'ammoniaque.* — On introduit 1 gramme d'engrais dans l'appareil à distillation de M. Schlœsing; on y ajoute 200 centimètres cubes d'eau et 1 gramme de magnésie calcinée, on distille en recueillant dans l'acide sulfurique titré. Si l'engrais est riche en ammoniaque, on emploie l'acide titré normal; s'il est pauvre, on emploie l'acide au dixième.

c. *Dosage de l'azote organique.* — L'azote organique se trouve généralement dans les engrais en même temps à l'état soluble et à l'état insoluble; on dose cet azote sous une seule forme; mais comme il y a lieu, pour pouvoir opérer ce dosage, d'éliminer complètement les nitrates, on perdrait l'azote organique soluble, si l'on procédait par des lavages à l'eau.

Voici comment il convient de procéder : dans une capsule à fond plat de 9 centimètres de diamètre, on met 2 grammes d'engrais à essayer; on y ajoute 10 centimètres cubes de liqueur de protochlorure de fer et 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique; on recouvre la capsule d'un entonnoir pour éviter les projections et on porte rapidement à l'ébullition, qu'on maintient jusqu'à ce que les vapeurs nitreuses soient complètement éliminées. Puis on évapore à sec, au bain de sable, en s'arrêtant au moment où les vapeurs acides cessent de se dégager; il est important de ne pas prolonger inutilement l'action du feu, afin de ne pas volatiliser les sels ammoniacaux; puis on ajoute dans la capsule 4 grammes de craie pulvérisée; on mélange la masse de manière à obtenir une poudre qui se détache facilement et on enlève soigneusement la matière de la capsule. Cette matière est introduite dans le tube à chaux sodée; comme elle est assez volumineuse, il y a lieu d'employer un tube de 40 à 45 centimètres de longueur. On conduit l'opération comme dans

un dosage ordinaire. Dans ces traitements on n'a pas éliminé l'ammoniaque; l'azote trouvé représente donc la somme de l'azote organique et de l'azote ammoniacal. Comme on a déterminé ce dernier isolement, on le retranche du chiffre trouvé dans cet essai et on obtient ainsi l'azote qui existe à l'état organique.

5° Dosage de l'azote par la méthode Kjeldahl.

Cette méthode se recommande par la rapidité de son exécution et par la facilité avec laquelle on peut mener de front un grand nombre de dosages.

Le principe est le suivant : transformation de l'azote organique en azote ammoniacal, au moyen de l'acide sulfurique additionné soit de sulfate de cuivre déshydraté, soit d'oxyde rouge de mercure, soit plutôt de mercure métallique, ajoutés dès le commencement ; on distille ensuite le liquide avec une lessive de soude libre de toute trace de carbonate, obtenue par l'ébullition avec de la baryte hydratée ; le dosage de l'ammoniaque se fait à la manière habituelle à l'aide d'acide sulfurique titré.

Cette méthode n'est pas encore applicable aux cas où on se trouve en présence de quantités appréciables de nitrates.

L'attaque par l'acide se fait dans des ballons de 200 à 250 centimètres cubes de capacité ; on introduit la matière, soit 5 décigrammes ou 1 gramme, et on ajoute 1 gramme environ de mercure métallique, ou encore 2 ou 3 grammes de sulfate de cuivre sec en poudre. Pour mettre la quantité voulue de mercure, il est commode de se servir d'un tube capillaire jaugé une fois pour toutes. Les fourrages très riches en matières grasses sont additionnés d'un peu de paraffine, afin d'empêcher le boursouflement, puis on verse sur le tout 20 centimètres cubes d'acide sulfurique pur et monohydraté ; on commence par chauffer doucement, puis plus fort. On maintient l'ébullition jusqu'à ce que le liquide soit devenu tout à fait limpide. Il n'est pas indispensable que la décoloration de l'acide soit complète ; mais la limpidité doit être parfaite. Une demi-heure à trois quarts d'heure d'ébullition sont en général suffisants pour la transformation intégrale de l'azote en ammoniaque. Les ballons sont placés inclinés sur un support de toile métallique. On peut placer dans le goulot de ces ballons une petite boule de verre qui empêche d'une part une évaporation trop forte de l'acide, et de l'autre toute perte de matière par projection.

Le liquide étant devenu tout à fait clair à froid, on ajoute avec précaution un peu d'eau, puis en plus ample quantité, jusqu'à ce qu'on en ait mis 100 centimètres cubes.

On agite convenablement, afin de faire dissoudre complètement le sel de mercure qui a pu rester au fond et on transvase dans le ballon de distillation, en lavant à différentes reprises.

Les ballons de distillation sont d'une contenance de près d'un litre.

On ajoute au liquide de la lessive de soude en quantité telle qu'elle soit en excès sur l'acide sulfurique. On a ainsi 200 à 250 centimètres cubes de liquide final. Il convient de mettre en outre 3 ou 4 centimètres cubes d'une solution saturée de sulfure de sodium, destinée à éliminer le mercure à l'état de sulfure et

à empêcher ainsi la formation de combinaisons difficilement décomposables entre le mercure et l'ammoniaque.

La saturation par la soude met l'ammoniaque en liberté ; il faut se hâter d'adapter le ballon à l'appareil à distiller, afin d'éviter toute perte d'ammoniaque.

Il convient d'ajouter un peu de zinc en grenaille, pour avoir, par le dégagement d'hydrogène, une ébullition plus tranquille et on distille en recueillant l'ammoniaque qui se dégage dans l'acide sulfurique titré. Pour éviter que des projections n'entraînent de la soude dans le liquide distillé, on se sert de l'appareil de M. Schlœsing. On peut avantageusement donner à celui-ci la forme adoptée par M. Aubin.

Lorsque le produit à analyser contient des nitrates, on peut se débarrasser de ceux-ci en chauffant la matière avec du protochlorure de fer additionné d'acide chlorhydrique et en évaporant jusqu'à sec ; cette opération peut se faire dans le ballon même dans lequel se fera l'attaque par l'acide sulfurique.

La quantité de matière sur laquelle on doit opérer est en général de 5 décigrammes; pour les matières pauvres en azote ou pour celles qui sont peu homogènes, on peut prendre 1 à 2 grammes; dans ce cas on augmente d'un tiers ou de la moitié la quantité d'acide sulfurique. Lorsqu'on opère sur des liquides, vin, bière, lait, etc., on prend de ceux-ci un volume tel que la quantité de matières fixes soit comprise entre 5 décigrammes et 1 gramme.

Il y a lieu de faire une correction pour les traces d'ammoniaque que pourrait contenir l'acide sulfurique employé ; cette correction est faite, une fois pour toutes pour le même acide, par un dosage à blanc; elle est ordinairement très faible. Il est indispensable que l'acide sulfurique soit exempt de composés nitrés; une ébullition prolongée élimine complètement ces derniers.

6° Dosage de l'ammoniaque dans un sulfate d'ammoniaque au moyen de l'appareil de M. Schloesing.

Le dosage de l'ammoniaque s'effectue toujours en chassant cette base au moyen d'une base fixe et en distillant : l'ammoniaque est recueillie dans un acide titré, dont le degré de saturation mesure la proportion de l'alcali volatil.

On pèse 25 grammes de sulfate à essayer, on les dissout dans de l'eau, on amène le volume à 1 litre. On prend 20 centimètres cubes de cette dissolution, correspondant à 5 décigrammes de sulfate, au moyen d'une pipette jaugée; on les introduit dans le ballon à col étiré de l'appareil; on ajoute 150 centimètres cubes d'eau et 2 grammes de chaux éteinte ou une dissolution équivalente de soude ou de potasse. (Le ballon peut être remplacé par une fiole de verre trempé.) Le ballon communique au moyen d'un court tube de caoutchouc avec un serpentin de verre ascendant se reliant à un réfrigérant. Le réfrigérant porte un tube étiré, à boule, dont l'extrémité plonge de 1 ou 2 millimètres au plus dans 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré normal, contenus dans un petit ballon. L'appareil étant ainsi disposé et l'eau circulant dans le réfrigérant, on chauffe le ballon de manière à porter à l'ébullition ; l'ammoniaque se dégage d'abord et se combine à l'acide sulfurique titré; il peut arriver que, par suite d'une absorption trop rapide de l'ammoniaque,

la liqueur acide monte dans le tube ; mais la boule étant suffisante pour la contenir, cela n'a pas d'inconvénient. On continue à chauffer de manière à distiller lentement une certaine quantité d'eau, destinée à chasser les dernières traces d'ammoniaque. Quand la quantité d'eau distillée a atteint 50 centimètres cubes, on détache de l'appareil le tube à boule et ensuite seulement on arrête le feu ; on lave le tube à boule à l'intérieur et au bout extérieur avec de petites quantités d'eau, qu'on fait tomber dans le ballon. Puis on ajoute la teinture de tournesol neutre et, au moyen d'une burette graduée, en agitant constamment, une solution alcaline, jusqu'au moment où la couleur du tournesol indique que la saturation est complète. On lit le volume de liqueur alcaline employé, soit V. D'un autre côté, dans un ballon semblable on a versé 10 centimètres cubes de l'acide titré, le tournesol et 50 centimètres cubes d'eau distillée ; avec la liqueur alcaline on sature cet acide et on note également le volume employé, soit V' ; l'acide titré a été préparé de telle sorte que les 10 centimètres cubes employés saturent exactement $0^{gr},2125$ d'ammoniaque ou toute autre quantité voisine, rigoureusement connue. Pour calculer, au moyen de ces éléments, l'ammoniaque contenue dans les 5 décigrammes de sulfate d'ammoniaque sur lesquels on a opéré, on établit la formule suivante :

$$x = \frac{V' - V}{V'} \times 0,2125.$$

Pour calculer à l'état d'azote on emploie la formule

$$x = \frac{V' - V}{V'} \times 0,175$$

En admettant que les 10 centimètres cubes d'acide titré correspondent exactement à ces quantités.

Préparation de l'acide sulfurique titré. — Dans une capsule de platine on met de l'acide sulfurique distillé pur ; on le porte à l'ébullition, qu'on maintient pendant au moins une demi-heure, puis on laisse refroidir la capsule sous une cloche rodée, pour éviter l'absorption de toute trace d'humidité. La capsule sera placée sur un trépied en fer afin d'éviter que la plaque de verre, sur laquelle se trouve la cloche, soit cassée par la température de la capsule. L'acide étant refroidi, on en verse rapidement dans un ballon bouché à l'émeri, taré sur la balance de précision, environ 50 centimètres cubes ; on bouche immédiatement et on en prend le poids. Celui-ci étant obtenu, on verse l'acide dans un ballon jaugé, en lavant de manière à entraîner tout l'acide qui avait été pesé. Le volume auquel on amènera la liqueur sera tel que $61^{gr},25$ d'acide sulfurique soient amenés exactement à 1 litre ; on étendra donc la solution de manière à obtenir cette concentration. On appelle cette liqueur : ***liqueur acide normale.*** Le liquide ainsi obtenu est mélangé avec soin et conservé dans un flacon bouché à l'émeri. Comme le verre a souvent une réaction alcaline et qu'une partie de l'acide pourrait être saturé par cette alcalinité du verre, il convient de choisir des flacons dans lesquels a séjourné pendant longtemps de l'acide sulfurique concentré. Pour l'usage il est commode de mettre ce liquide

dans un matras qui porte un bouchon en caoutchouc muni d'une pipette jaugée. Le matras et la pipette ont été au probable soumis, pendant quelques semaines, à l'action d'acide sulfurique concentré.

En donnant cette formule pour la préparation des acides titrés nous n'entendons pas dire que c'est la seule qu'on puisse employer. Elle nous a semblé convenable pour l'emploi. Mais tout autre acide titré conduit au même résultat, à la condition de renfermer une proportion d'acide rigoureusement connue. Quel que soit d'ailleurs le mode de préparation des acides titrés, il est indispensable d'y doser exactement l'acide, ce qu'on peut faire par divers procédés que nous ne décrirons pas ici.

Préparation de la liqueur acide décime. — 100 centimètres cubes d'acide sulfurique titré normal sont versés dans une carafe jaugée de 1 litre ; on complète le volume à 1 litre avec de l'eau distillée préalablement bouillie.

Préparation de l'eau de chaux. — On met 200 à 300 grammes de chaux éteinte dans un flacon bouché de 5 litres, on remplit avec de l'eau, on agite et, après avoir laissé déposer, on jette l'eau qui a dissous les parties salines que la chaux pouvait contenir. On remet de la nouvelle eau en agitant de temps en temps. Pour employer cette eau de chaux, on la filtre dans un flacon, en évitant autant que possible l'accès de l'air. On bouche au moyen d'un bouchon qui porte deux tubes étirés au bout et recourbés à angle droit ; l'un sert à l'écoulement de l'eau de chaux et l'autre à la rentrée de l'air. Ces deux tubes sont eux-mêmes bouchés au moyen d'un petit tube en caoutchouc muni d'un obturateur en verre.

Préparation de la magnésie. — On triture dans un mortier le carbonate de magnésie en pains du commerce et on en fait une pâte homogène en l'additionnant successivement de petites quantités d'eau ; on introduit cette pâte liquide dans un flacon avec de l'eau distillée, on décante de temps en temps la liqueur qui surnage en la remplaçant par de nouvelle eau distillée et en agitant fréquemment ; cette opération a pour but d'enlever les alcalis qui sont généralement mélangés à ce produit et qui pourraient exercer une action sur les matières organiques azotées. On jette sur un entonnoir bouché par un tampon de coton, on laisse égoutter, on sèche à l'étuve, on introduit dans un creuset en terre et on calcine pendant une heure au rouge peu intense. Le produit obtenu est conservé dans des flacons bien bouchés. Il est prudent d'en calciner la quantité nécessaire au dosage au moment même de l'emploi, afin de chasser les traces d'ammoniaque que la magnésie aurait pu absorber.

Recherche des sulfocyanures dans les sulfates d'ammoniaque. — Il arrive quelquefois que des sulfates d'ammoniaque, surtout ceux qui proviennent de la fabrication du gaz d'éclairage, contiennent du sulfocyanhydrate d'ammoniaque, corps excessivement vénéneux, pour les plantes aussi bien que pour les animaux. L'emploi de ce produit peut avoir dans les cultures un effet désastreux, il faut donc rejeter complètement les substances qui en renferment. Il suffit de rechercher qualitativement la présence de ce composé : on regardera comme impropre à l'usage agricole tout sulfate d'ammoniaque dans lequel on constatera sa présence. On dis-

sout une petite quantité de sulfate d'ammoniaque dans l'eau ; on y ajoute quelques gouttes d'une solution étendue de perchlorure de fer, qui donne immédiatement une belle coloration rouge caractéristique des sulfocyanures.

7° Dosage de l'ammoniaque dans un engrais complexe.

Les engrais complexes contiennent généralement, outre l'ammoniaque toute formée, de la manière organique contenant de l'azote ; si l'on se servait, comme pour un sulfate d'ammoniaque, de chaux pour déplacer l'alcali volatil, on risquerait de transformer en ammoniaque une partie de cet azote organique et on aurait ainsi un dosage défectueux.

Pour empêcher cette action de se produire, on remplace la chaux par de la magnésie, qui n'a qu'une action extrêmement faible sur les matières organiques azotées. L'opération se fait de la même manière que pour le sulfate d'ammoniaque, en opérant sur 1 gramme d'engrais et environ 1 gramme de magnésie calcinée. Si l'engrais est riche en sels ammoniacaux, on prend l'acide sulfurique titré normal, dont on opère la saturation au moyen de la liqueur de potasse.

Si, au contraire, l'engrais est pauvre, on remplace l'acide sulfurique normal par l'acide sulfurique décime ; dans ce dernier cas, le titrage de cet acide se fait au moyen d'eau de chaux : 10 centimètres cubes d'acide décime correspondent à 0gr,02125 d'ammoniaque, soit à 0,0175 d'azote.

On vient d'exposer la méthode qui consiste à distiller directement la matière avec de l'eau et de la magnésie. Ce procédé rencontre quelquefois des difficultés assez grandes, surtout lorsqu'on est forcé d'opérer sur de notables quantités de matière, en raison de la faible teneur en ammoniaque ; tel est le cas du fumier de ferme, par exemple. En appliquant directement le feu sous le ballon on risque de surchauffer la matière, qui se colle au fond et on peut ainsi produire de l'ammoniaque aux dépens de la matière organique azotée. Cet inconvénient peut être évité d'une manière complète au moyen d'un bain de chlorure de calcium, dans lequel on fait plonger le ballon. Le bain est chauffé de manière à permettre l'ébullition du liquide contenu dans le ballon.

Il est préférable, dans beaucoup de cas, au lieu de distiller la matière elle-même, d'extraire par le lavage l'ammoniaque qui y est contenue et de distiller le liquide ainsi obtenu après l'avoir rendu alcalin au moyen de la magnésie.

Lorsqu'il y a peu de matière organique dans la substance à analyser, le lavage peut s'opérer à l'eau ; mais dans le cas où l'on est en présence de beaucoup de matières organiques et notamment des matières brunes des fumiers, une partie de l'ammoniaque pourrait être retenue dans des combinaisons insolubles ; il faut, dans ce cas, lorsqu'on veut opérer le lavage, se servir d'eau légèrement acidulée d'acide chlorhydrique, afin de détruire la combinaison de ces matières avec l'ammoniaque, qui entre ainsi en solution. Dans ce dernier cas, avant de procéder à la distillation, il faut saturer l'acide par de la magnésie dont on mettra d'ailleurs un excès.

La précaution de traiter au préalable par un acide est indispensable lorsqu'il existe dans la matière du phosphate ammoniaco-magnésien, qui n'est que difficile-

ment décomposé par la magnésie quand il se trouve à l'état concret. Mais lorsqu'il a été au préalable dissous par un acide, il laisse facilement dégager son ammoniaque sous l'influence de la magnésie.

Quand on a recours à l'acide, on peut opérer sur une quantité notable de matière, soit par exemple 50 grammes ; dans ce cas, on décantera le liquide dans un ballon jaugé de 1 litre et en lavant à plusieurs reprises le résidu, on arrivera au volume de 1 litre. De ce liquide rendu homogène, on prendra une fraction déterminée, soit 20 centimètres cubes correspondant à 1 gramme de matière, soit plus si la quantité d'ammoniaque est faible.

Les liqueurs acides, dans lesquelles on doit rechercher l'ammoniaque, ne doivent *jamais avoir pendant longtemps le contact de l'air, qui pourrait augmenter la proportion de cet alcali*. Pour la même raison doit-on éviter la proximité de vapeurs ammoniacales pendant ces manipulations.

Il arrive quelquefois que, dans ces opérations, l'eau qui distille entraîne de l'acide carbonique qui reste dissous dans la liqueur distillée. Le titrage se fait alors d'une manière incertaine et il convient, avant de titrer, de se débarrasser de cet acide *carbonique. On y arrive en chauffant à l'ébullition pendant* quelques instants la liqueur contenue dans le ballon, en ayant grand soin d'éviter toute projection ; on opère alors le dosage comme précédemment et sans laisser refroidir.

8° Dosage de l'acide nitrique dans les nitrates (Méthode de M. Schloesing).

Ce procédé est basé sur la transformation intégrale de l'acide nitrique en bioxyde d'azote, qu'on recueille à l'état gazeux et dont on prend le volume ; il s'applique non seulement aux nitrates commerciaux, mais encore aux engrais dans lesquels on a introduit des nitrates.

On compare le volume de bioxyde formé à celui que donne une même quantité de nitrate parfaitement pur ; le rapport des deux volumes donne la proportion de nitrate réel contenu dans le produit essayé.

Mais pour que cette comparaison conduise à des résultats exacts, il faut rendre aussi égales que possible toutes les conditions de l'opération et, par suite, les erreurs relatives. On y arrive en s'arrangeant de manière à recueillir des volumes très voisins de bioxyde d'azote dans les deux cas du titrage et de l'essai, ce qu'il est toujours facile d'obtenir. Dans ce but il convient de faire d'abord l'essai avec la matière à analyser ; le volume de bioxyde d'azote étant lu, on emploie une quantité de liqueur titrée de nitrate pur telle qu'elle donne un volume à peu près égal.

Essai d'un nitrate de soude. — On prépare une liqueur titrée contenant par litre 66 grammes de nitrate de soude pur et sec ; on prend également 66 grammes de nitrate à essayer, qu'on dissout et qu'on amène au volume de 1 litre. Cette quantité a paru convenable, parce que dans les conditions de l'expérience, elle permet d'obtenir un volume de gaz voisin de 100 centimètres cubes. L'appareil dans lequel se produit la réaction est un ballon de 150 centimètres cubes de capacité ; le ballon est muni d'un bouchon en caoutchouc percé de deux trous, qui porte

un tube capillaire de 30 centimètres de longueur, plongeant à quelques centimètres du fond du ballon, de manière que le bout du tube soit toujours au-dessus du liquide. L'autre bout du tube est relié par un tube de caoutchouc assez étroit, mais épais, à un petit entonnoir; il existe un intervalle de 25 millimètres entre le bout du tube et la douille de l'entonnoir; à l'endroit libre du caoutchouc on place une pince qui, serrant le caoutchouc, ferme d'une manière complète. L'autre trou du bouchon porte un tube à gaz recourbé à angle droit, relié par un caoutchouc à un autre tube recourbé; dont la partie plongeant dans l'eau doit avoir de 20 à 30 centimètres de longueur, afin de condenser la vapeur d'eau; le tube plonge dans une cuve d'une forme spéciale et remplie d'eau. Si l'on fait une série de dosages successifs, il est bon de laisser couler constamment, dans cette cuve, de l'eau qui élimine, à mesure, l'eau devenue chaude et chargée d'acide chlorhydrique et qui maintient le niveau constant. Dans le ballon on verse d'abord 40 centimètres cubes de solution de protochlorure de fer; on place le bouchon et, par l'entonnoir, on fait couler 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, en pinçant le caoutchouc au moment où il reste encore un peu d'acide chlorhydrique dans l'entonnoir. Cette opération a pour but d'éviter l'emprisonnement de l'air dans le tube capillaire ou la douille de l'entonnoir; cet air serait entraîné dans la suite et augmenterait le volume du bioxyde d'azote. L'appareil étant ainsi disposé, on place sous le ballon un bec de gaz muni d'une couronne et on chauffe de manière à produire une ébullition régulière; l'air se trouve expulsé et sort bulle à bulle par le tube; lorsque, par une ébullition de 5 à 6 minutes, tout l'air est expulsé, que par suite il ne se dégage plus que de la vapeur d'eau qui se condense au contact de l'eau froide, on place sur cette extrémité recourbée du tube une cloche graduée de 100 centimètres cubes, exactement remplie d'eau; puis on verse dans l'entonnoir, au moyen d'une pipette jaugée, 5 centimètres cubes de la liqueur du nitrate à essayer et, ouvrant légèrement la pince, on laisse couler ce liquide très lentement dans le ballon, afin de ne pas arrêter l'ébullition, ce qui entraînerait une absorption. On referme la pince avant que le liquide ait atteint la douille de l'entonnoir, puis on lave celui-ci avec 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique qu'on verse, au moyen d'un tube étiré, sur tout le pourtour supérieur de l'entonnoir. Ce liquide est introduit à son tour, avec les mêmes précautions; on renouvelle ce lavage trois fois, en ayant constamment soin d'empêcher toute rentrée de l'air; l'ébullition maintenue constamment dans le ballon fait dégager le bioxyde d'azote qui se rend sous la cloche. On la prolonge jusqu'au moment où le volume de gaz n'augmente plus; alors, sans arrêter l'ébullition, on retire la cloche et on amène, en enfonçant plus ou moins la cloche, le niveau de l'eau dans celle-ci au niveau de l'eau dans la cuve; il faut avoir soin de tenir la cloche avec une pince et non avec la main, ou mieux encore, au moyen d'une pince fixe, puis on lit le volume occupé par le gaz dans la cloche, soit V, après avoir attendu quelques instants pour laisser le gaz prendre la température ambiante. On remplit de nouveau la cloche avec de l'eau, on la place sur l'extrémité du tube, le vide s'étant maintenu dans le ballon par l'ébullition qu'on a laissée se continuer; on introduit par l'entonnoir 5 centimètres cubes de la solution titrée de nitrate pur en opérant exactement de la même manière et prenant les mêmes précautions que dans l'opération qui précède. On recueille de nouveau le bioxyde d'azote, on lit son volume comme on vient de l'indiquer, soit V′ le second

volume obtenu, le rapport $\frac{V}{V'} \times 100$ donnera la quantité de nitrate réel contenu dans 100 du produit essayé.

On peut faire cinq ou six dosages consécutifs sans renouveler les liquides du ballon et sans interrompre l'ébullition; dans ces conditions, les dosages se font très rapidement; mais il faut avoir la précaution de maintenir constamment le liquide du ballon à un volume sensiblement égal au volume primitif, les liquides qu'on introduit devant remplacer à mesure ceux qui disparaissent par l'ébullition. Si la concentration devenait très forte, il faudrait ajouter assez d'acide chlorhydrique pour ramener au volume voulu.

Essai d'un nitrate de potasse. — Pour l'essai d'un nitrate de potasse, on opérera exactement de la même manière; mais les liqueurs sont préparées en dissolvant 80 grammes de nitrate pur et autant du nitrate à essayer dans le volume de 1 litre. Ce chiffre est calculé également de manière à donner un volume de gaz voisin de 100 centimètres cubes.

Préparation de la solution de protochlorure de fer. — On prend 200 grammes de pointes de fer, on les met dans un ballon avec 100 centimètres cubes d'eau et on y ajoute peu à peu, en chauffant, assez d'acide chlorhydrique pour que le fer soit dissous; on amène le volume de la liqueur à 1 litre.

9° Dosage du nitrate de soude dans un engrais complexe.

1° *Engrais riche en nitrate.* — On prend 66 grammes d'engrais, on broye dans un mortier de verre et on traite dans le mortier même par de l'eau, le liquide est versé dans un ballon de 1 litre et l'engrais lavé à plusieurs reprises. Tous les liquides décantés sont réunis dans le ballon jaugé; on complète le volume à 1 litre; le nitrate est entré en solution et on opère avec cette solution claire, filtrée s'il est nécessaire, comme s'il s'agissait d'un nitrate de soude, mais au lieu d'introduire dans le ballon seulement 5 centimètres cubes de liqueur, on prend plusieurs fois 5 centimètres cubes, suivant les richesses de l'engrais, de manière à avoir un volume de bioxyde d'azote qui ne soit pas trop inférieur à 100 centimètres cubes; soit n le nombre de pipettes de 5 centimètres cubes employées; soit V' le volume de gaz obtenu avec 5 centimètres cubes de solution titrée de nitrate de soude pur, V le volume de gaz obtenu avec la matière, on aura pour la quantité de nitrate contenu dans 100 d'engrais $\frac{V}{nV'} \times 100$.

2° *Engrais pauvre en nitrate.* — On prend 66 grammes d'engrais; on les broye dans un mortier, on les délaye dans l'eau, on laisse reposer pendant quelques moments, on décante dans un ballon jaugé de 1 litre la liqueur surnageante, on lave plusieurs fois le résidu resté dans le mortier; on transvase constamment la liqueur surnageante dans le ballon jaugé, jusqu'à ce qu'on ait complété le volume de 1 litre.

On mélange cette liqueur et on y ajoute par petites portions de la chaux éteinte, jusqu'au moment où la liqueur bleuit le papier rouge du tournesol; on prélève 500 centimètres cubes, on les évapore dans une capsule de porcelaine et on les amène exactement au volume de 50 centimètres cubes. On opère alors avec cette liqueur comme on a fait pour l'engrais riche en nitrate; le calcul se fait de la même manière, mais il faut diviser par 10 le résultat obtenu.

L'addition de chaux a pour objet d'empêcher l'acide nitrique d'être déplacé par les acides sulfurique ou phosphorique libres, dans le cas où l'on opérerait en présence d'un superphosphate.

Lorsque l'engrais est excessivement pauvre en nitrate, c'est-à-dire lorsqu'il en contient à peine 1 p. 100, on peut, au lieu de continuer à ajouter de la solution dans le ballon jusqu'au moment où l'on a obtenu un volume de bioxyde d'azote voisin de 100 centimètres cubes, s'arrêter à un volume inférieur. Le calcul se fait du reste de la même manière.

Pour calculer en acide nitrique, on multiplie par 0,6207 le nitrate de soude trouvé. Pour calculer en azote nitrique on multiplie le nitrate de soude par 0,1647.

Remarque. — Il arrive quelquefois que les engrais contiennent des carbonates solubles, dans ce cas l'acide carbonique, se dégageant en même temps que le bioxyde d'azote, pourrait augmenter le volume de ce gaz et, par suite, conduire à un résultat trop fort. On peut s'assurer de la présence de ces carbonates solubles en délayant, dans 20 ou 30 centimètres cubes d'eau, une dizaine de grammes d'engrais, on jette sur un filtre et, dans quelques centimètres cubes de la liqueur filtrée, on verse un peu d'acide chlorhydrique : s'il y a dégagement de bulles gazeuses on conclut à la présence de carbonates solubles. Dans ce cas, au lieu de faire la trituration dans le mortier avec de l'eau pure, on emploie de l'eau contenant 3 à 4 p. 100 d'acide chlorhydrique. Lorsque toute effervescence a cessé et que la liqueur reste acide, on continue les lavages avec de l'eau pure jusqu'au volume de 1 litre, en suivant la marche indiquée; mais lorsqu'on est forcé de soumettre le liquide à l'évaporation, on ne peut pas opérer avec un liquide acide de peur de perdre l'acide nitrique; alors, ayant amené le liquide neutre ou alcalin à un volume très réduit, on décompose les carbonates par une addition d'acide acétique; ce n'est qu'après cette addition qu'on amène au volume de 50 centimètres cubes et qu'on continue le dosage comme plus haut. L'acide carbonique ayant été éliminé ne peut plus fausser les résultats.

Quelques matières fertilisantes, telles que les guanos peuvent contenir de l'acide oxalique. La décomposition partielle de cet acide peut produire des gaz, acide carbonique et oxyde de carbone, qui viennent s'ajouter au bioxyde d'azote et faussent ainsi le dosage. Il est facile de se mettre à l'abri de cette cause d'erreur en ajoutant à la matière, avant la dissolution, un peu de chaux qui maintient l'acide oxalique insoluble à l'état d'oxalate de chaux. Les liqueurs claires, dans lesquelles on dose les nitrates, sont ainsi complètement débarrassées d'acide oxalique.

VI. — DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE SOUS SES DIVERS ÉTATS.

1° Remarques générales sur l'acide phosphorique.

On trouve dans le commerce les phosphates à des états différents :

1° Phosphates minéraux, constitués par du phosphate de chaux tribasique, plus ou moins mélangé de carbonate de chaux, de matières siliceuses, etc., et amené à des degrés divers de finesse par des moyens mécaniques;

2° Phosphates d'os verts broyés; phosphates d'os dégélatinés; noir animal, noir de raffinerie, de sucrerie, etc.;

3° Phosphates dans les produits tels que : fumier, poudrette, guano, etc.;

4° Phosphates traités par les procédés chimiques : superphosphates d'os ou minéraux, phosphates précipités, phosphate ammoniaco-magnésien;

5° Phosphates provenant des traitements métallurgiques tels que ceux des scories.

Tous les phosphates peuvent être employés en agriculture pour apporter aux plantes l'acide phosphorique, et tous sont susceptibles d'être assimilés, dans une certaine mesure, par l'organisme végétal. Mais la faculté d'être utilisés par les plantes varie beaucoup, suivant la forme sous laquelle se présente l'acide phosphorique; dès lors il était rationnel que des distinctions d'origine et des différences de valeur fussent introduites dans le commerce de matières aussi variées; mais, pour régler équitablement les prix, il eût fallu posséder des notions vraies, acquises par la comparaison expérimentale des effets que produisent les divers phosphates dans les conditions diverses de la culture; en l'absence de semblables notions, on a imaginé des conventions arbitraires, ne reposant point sur l'expérience, d'où sont résultées des différences considérables entre les prix de l'unité d'acide phosphorique dans les matières phosphatées, notamment entre les prix de cette unité dans les produits d'industrie, superphosphates, phosphates précipités, phosphates enrichis, et les prix de la même unité dans les engrais phosphatés n'ayant pas subi de traitement : phosphates naturels, os, poudrette, etc.

Il convient d'entrer sur ce point dans quelques développements, avant de décrire les méthodes d'analyse applicables aux diverses matières phosphatées.

Lorsque Liebig conseilla, vers 1843, de solubiliser l'acide phosphorique des os, au moyen d'un traitement par un acide, tous les physiologistes et agronomes étaient persuadés que la solubilité dans l'eau d'un aliment minéral des plantes est la condition première de son absorption. Des essais institués alors en Angleterre, pour comparer les effets des os broyés et du superphosphate d'os, donnèrent un avantage marqué à ce dernier, et déterminèrent la création d'une fabrication qui prit rapidement de grands développements, surtout quand elle admit comme matière première les phosphates minéraux.

Naturellement, l'acide phosphorique acquit dans les superphosphates une valeur beaucoup plus grande que celle qu'il avait avant traitement dans le phosphate

minéral ou phosphorite. La nouvelle industrie se propagea en France, en Allemagne. Mais une difficulté imprévue ne tarda pas à se produire : la rétrogradation; l'acide phosphorique perdait graduellement sa solubilité première dans les superphosphates provenant de certaines phosphorites.

Quelle valeur fallait-il donner à cet acide rétrogradé que l'eau ne dissolvait plus, *et dont pourtant le mode de combinaison primitif avait été certainement détruit par* l'acide sulfurique? En Angleterre, les agriculteurs, fidèles à leur opinion sur la solubilité nécessaire des aliments des plantes, ne voulurent payer que l'acide soluble à l'eau : c'est pourquoi les fabricants s'étudièrent à éviter la rétrogradation, soit en employant un excès d'acide sulfurique, soit en choisissant de préférence certaines phosphorites. Les usages anglais passèrent en Allemagne. Il en fut autrement en France. Les chimistes avaient introduit dans l'analyse des phosphates un réactif précieux, le citrate d'ammoniaque, ayant la propriété de dissoudre l'oxyde de fer, l'alumine, les phosphates de ces deux oxydes, quand ces matières n'offrent qu'une très faible cohésion : il peut même laisser précipiter à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien la totalité de l'acide phosphorique, tout en gardant intégralement les oxydes; il réalise ainsi, d'une manière simple, une séparation autrefois très laborieuse. A cette propriété précieuse, on crut en France pouvoir en ajouter une autre qui serait plus précieuse encore si elle pouvait être admise comme réelle : on fit du citrate le moyen de mesurer l'efficacité comme engrais et, par suite, la valeur vénale de l'acide phosphorique contenu dans les diverses matières phosphatées.

Pour en venir là, on supposait que la faculté d'être assimilés est, chez les phosphates, non plus en relation directe avec la solubilité dans l'eau, comme en Angleterre, mais bien en relation inverse avec la cohésion, le phosphate de moindre cohésion devenant le plus assimilable. La solubilité dans le citrate était assurément le signe d'une très faible cohésion : ce réactif partagea tous les phosphates en deux catégories, les phosphates solubles au citrate, les insolubles.

Puis, l'usage fut introduit d'appeler du nom d'assimilables les phosphates solubles dans ce réactif; l'acide des superphosphates, des phosphates précipités, des phosphates enrichis, c'est-à-dire l'acide des produits livrés par *l'industrie chimique*, se trouva soluble dans le citrate et réputé dès lors assimilable. Implicitement, le public devait croire et crut en effet que l'acide des phosphates insolubles au citrate était non assimilable ou tout au moins peu assimilable, et il accorda à l'acide soluble au citrate une valeur double et parfois triple de la valeur de l'acide des phosphates insolubles.

De tels errements ne sont plus permis aujourd'hui : il est certain que l'assimilabilité d'un *phosphate ne dépend pas de sa solubilité dans le citrate* : qu'une racine rencontre, vers son extrémité, un fragment d'os, de nodule des Ardennes, de phosphorite du Lot, elle dissoudra et absorbera du phosphate en vertu de ses sucs propres, et malgré la cohésion qui rend ce fragment insoluble dans le citrate. Cela ne veut pas dire que la cohésion ne joue aucun rôle : un fragment d'apatite ou de quelque autre combinaison douée d'une grande dureté, se laisse probablement moins attaquer qu'un autre fragment de phosphate plus tendre; il n'en demeure pas moins acquis que le plus grand nombre des phosphorites peut servir d'aliment direct pour les plantes, sans passer par la désagrégation sulfurique; il est tout aussi cer-

tain que les phosphates d'os, les phosphates du fumier, des poudrettes, des guanos, insolubles dans le citrate, sont néanmoins parfaitement assimilables et assimilés par la végétation.

Des expériences de comparaison instituées dans ces dernières années en France, en Belgique, en Allemagne, en Angleterre, ont montré que l'acide phosphorique soluble à l'eau, l'acide des superphosphates rétrogradés, l'acide des phosphates précipités produisent des effets de même ordre, et que l'acide des phosphorites produit dans beaucoup de cas, des récoltes sensiblement égales à celles que donnent les phosphates ayant subi un traitement chimique. Même, dans les terrains chargés de matière organique et pauvres en chaux, l'avantage demeure aux phosphates d'os, au noir, aux phosphorites.

C'est qu'en effet, il paraît très probable aujourd'hui que la diffusion de l'engrais au sein du sol, joue le rôle essentiel dans son utilisation : cette diffusion est produite, dans les superphosphates, par la solubilité de l'acide libre ou combiné, qui se diffuse autour de chaque parcelle d'engrais, dans un certain rayon, limité par l'insolubilisation de l'acide phosphorique au contact de l'oxyde de fer, de l'alumine, du calcaire du sol; dans les phosphates minéraux, elle est déterminée surtout par l'extrême pulvérisation, l'épandage soigné et les labours : mais que la diffusion soit chimique, comme dans le premier cas, ou mécanique, comme dans le second, on peut regarder son degré de perfection comme déterminant le degré d'utilisation.

Pour que les phosphates naturels donnent des résultats se rapprochant de ceux des phosphates traités par des moyens chimiques, il est donc nécessaire qu'ils soient amenés à un degré de division mécanique très grand, se rapprochant, autant que possible, du degré de finesse que donne une désagrégation par l'acide sulfurique.

La chimie ne possède d'ailleurs aucun moyen de mesurer, par l'analyse, le degré d'assimilabilité, degré variable qui dépend beaucoup des conditions d'emploi. Il n'est pas nécessaire qu'elle fournisse une semblable mesure; sa tâche est de doser exactement l'acide phosphorique sous ses divers états.

Que les agriculteurs abandonnent les préjugés sur la valeur relative des divers phosphates, préjugés qui leur causent de graves préjudices, et instituent à leur tour des essais comparatifs. C'est à eux qu'il appartient de déterminer la valeur agricole comparative des engrais, par leur expérience propre et en raison des résultats obtenus, et, par suite, de régler les rapports entre les prix de l'acide phosphorique des divers engrais, d'après les effets qu'ils auront observés.

En définitive, le citrate d'ammoniaque ne peut pas être considéré comme le critérium de l'assimilabilité d'un phosphate; il est essentiel que les marchands d'engrais et les agriculteurs soient bien éclairés sur ce point. Il est également essentiel que les tribunaux appelés à juger leurs contestations sachent bien qu'un phosphate peut être dit assimilable, alors même qu'il n'est pas soluble au citrate.

On ne doit donc pas réserver la dénomination d'assimilables aux seuls phosphates ayant subi des traitements chimiques et solubles dans le citrate, parce que cette dénomination laisse supposer implicitement que l'acide phosphorique des autres engrais phosphatés n'est pas assimilable, et qu'ainsi elle établit en faveur des premiers une supériorité et une plus-value qui ne sont pas justifiées dans beaucoup de cas : la dénomination d'assimilables peut être, à bon droit, appliquée à des phosphates qui résistent à l'action du citrate d'ammoniaque.

2° Dosage de l'acide phosphorique dans un phosphate de chaux naturel.

Les phosphates de chaux naturels, dont l'emploi est si fréquent en agriculture, présentent les compositions les plus variées ; leur richesse est quelquefois bien inférieure à celle qui leur est attribuée ; ils sont fréquemment fraudés avec des matières inertes. Le plus souvent, on les trouve sous la forme pulvérulente. L'acide phosphorique est le seul élément qu'il y ait en général intérêt à y chercher.

Méthode dite commerciale. — On a souvent employé et on emploie encore quelquefois une méthode appelée *commerciale*, qui consiste à dissoudre le phosphate dans l'acide chlorhydrique bouillant, à filtrer et à ajouter de l'ammoniaque dans la liqueur filtrée. On obtient un précipité qui renferme le phosphate de chaux, mais qui contient en même temps tout l'oxyde de fer et toute l'alumine que l'acide chlorhydrique avait dissous. Le dosage se trouve ainsi être inexact, et, dans beaucoup de cas, *cette inexactitude atteint des proportions énormes. Il peut même arriver* que des matières ne contenant aucune trace de phosphate, accusent par ce procédé, des quantités de phosphate considérables. Aussi cette méthode a-t-elle été l'occasion et la base de fraudes innombrables.

Ce procédé doit être rejeté *d'une manière absolue ;* son usage doit être *interdit* et aucune transaction ne doit se faire sous la garantie de l'analyse dite *commerciale.*

Les chimistes, qui consentent à employer ce procédé, se font les complices d'une des *fraudes les plus considérables dont l'agriculture puisse être l'objet.*

3° Méthode par le phosphate ammoniaco-magnésien.

On prend 1 gramme de phosphate finement pulvérisé, on l'introduit dans un ballon à fond plat de 200 centimètres cubes de capacité, avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, et 20 centimètres cubes d'eau ; on fait bouillir au bain de sable pendant un quart d'heure, on transvase dans une capsule à fond plat, en lavant plusieurs fois le ballon, sans se préoccuper des matières terreuses qui peuvent y rester, puis on évapore à sec au bain de sable, afin de rendre insoluble la silice qui s'était dissoute ; on reprend par 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 20 centimètres cubes d'eau ; on chauffe de nouveau quelques minutes, on verse sur un petit filtre sans plis et on lave cinq ou six fois, chaque fois avec 5 centimètres cubes d'eau chaude ; le volume de la liqueur recueillie ne doit pas dépasser 100 centimètres cubes.

Lorsque la matière est peu homogène, il est bon d'opérer sur une plus grande quantité de matière, soit, par exemple, 20 grammes, qu'on attaque d'ailleurs de la même manière, mais par une quantité d'acide chlorhydrique beaucoup plus grande. On amène le volume à 1 litre et on prend 50 centimètres cubes de cette solution, qui représente 1 gramme de phosphate. On évapore à sec pour séparer la silice et on continue le traitement comme il vient d'être dit.

Dans l'un ou l'autre cas, on ajoute à cette liqueur de l'ammoniaque par petites

quantités, jusqu'au moment où il se produit un trouble, et alors, peu à peu, une solution d'acide citrique à 25 p. 100, en agitant constamment jusqu'au moment où le *précipité s'est redissous. On ajoute de nouveau de l'ammoniaque par petites* portions; si la liqueur rendue ainsi ammoniacale ne se trouble plus par ces additions, il y a, dans la liqueur, assez de citrate d'ammoniaque pour maintenir en solution le fer et l'alumine; si, au contraire, l'addition d'ammoniaque a de nouveau produit un trouble, il faut encore une fois rajouter de l'acide citrique et ainsi, alternativement, de l'ammoniaque et de l'acide citrique, par petites portions, jusqu'au moment où la liqueur, tout en étant ammoniacale, est restée claire.

L'acide citrique a pour but de maintenir en solution la chaux, l'alumine et l'oxyde de fer, en formant des sels doubles avec l'ammoniaque. Il arrive toutefois, lorsqu'il y a de la magnésie dans la matière analysée, qu'on n'a pas un liquide absolument clair, par suite de la formation de phosphate ammoniaco-magnésien; mais on reconnaît facilement ce précipité qui est cristallin, et il n'y a pas lieu de s'en préoccuper. On ajoute 35 centimètres cubes d'ammoniaque et 15 centimètres cubes d'une solution contenant 10 p. 100 de chlorure de magnésium; on agite, sans frotter les parois du vase avec la baguette, afin d'éviter la formation d'un dépôt adhérent sur le verre; on couvre avec une plaque de verre, ou bien on place sous une cloche et on laisse reposer pendant 12 heures au moins. Il arrive souvent, *lorsque le phosphate sur lequel on opère contient beaucoup de chaux*, qu'il se précipite en même temps que le phosphate ammoniaco-magnésien, une matière gélatineuse constituée par du citrate de chaux. Dans ce cas non seulement le dosage du phosphate est trop élevé, mais encore la filtration devient extrêmement lente. On peut éviter la formation de ce précipité en opérant sur des liqueurs plus étendues et en rajoutant de plus grandes quantités d'acide citrique.

C'est surtout dans le cas où il y a relativement peu d'acide phosphorique que cet effet se produit, on fait mieux alors d'employer la méthode au molybdate d'ammoniaque.

Au bout de douze heures, l'acide phosphorique est entièrement précipité à l'état de phosphate ammoniaco magnésien. On recueille le précipité sur un petit filtre plat, on détache avec une barbe de plume la matière adhérente et on la fait tomber sur le filtre au moyen d'eau contenant un tiers de son volume d'ammoniaque, mélange qui sert également pour achever le lavage, qu'il ne faut pas prolonger outre mesure; 30 à 40 centimètres cubes d'eau ammoniacale, employés par petites portions, suffisent amplement à ces lavages. Si on employait de l'eau pure, on dissoudrait une partie de phosphate ammoniaco-magnésien; celui-ci est presque totalement insoluble dans l'eau ammoniacale. On fait sécher le filtre à l'étuve, on détache la matière, on brûle le filtre au rouge dans un creuset de platine, on rajoute la matière et on maintient le rouge pendant quelques minutes; le phosphate ammoniaco-magnésien se transforme en pyrophosphate de magnésie. Souvent le produit calciné est noir; il suffit pour lui enlever cette couleur, due à la présence d'un peu de charbon, de l'arroser avec deux ou trois gouttes d'acide azotique et de la calciner de nouveau.

Le poids obtenu étant multiplié par 0,639 donne l'acide phosphorique contenu dans la matière analysée. Pour calculer cet acide phosphorique en phosphate tribasique de chaux, on le multiplie par 2,18.

Il importe de faire remarquer ici que le phosphate ammoniaco-magnésien contient quelquefois de petites quantités de magnésie ou de chaux et que, par suite, en opérant comme nous venons de le dire, on peut doser l'acide phosphorique trop haut. On est averti de la présence de ces impuretés par l'aspect du précipité, qui n'est plus entièrement cristallin et qui devient partiellement floconneux. Dans ce cas, il est indispensable de redissoudre le phosphate ammoniaco-magnésien dans le verre même dans lequel il s'est précipité, après qu'on a séparé par filtration à peu près toutes les eaux mères. On commence à verser sur le filtre égoutté 10 centimètres cubes d'eau contenant 5 p. 100 d'acide azotique et on continue avec cette même liqueur le lavage du filtre, en recueillant dans le vase dans lequel est restée la plus grande partie du phosphate ammoniaco-magnésien; le volume total ne doit pas dépasser 30 à 40 centimètres cubes. La dissolution étant obtenue, on ajoute 4 ou 5 gouttes de citrate d'ammoniaque et autant de réactif magnésien et on *sursature par l'ammoniaque dont on met un grand excès* (10 à 15 centimètres cubes); on laisse déposer pendant quelques heures et on recueille ensuite le phosphate ammoniaco magnésien, débarrassé des impuretés qu'il avait retenues primitivement.

Quand les phosphates contiennent de la matière organique, il faut les calciner au préalable, c'est le cas des os et des noirs d'os.

4° Modifications au procédé précédent (Méthode de M. Aubin).

Dans la détermination de l'acide phosphorique contenu dans les phosphates naturels et minéraux, on s'expose, en suivant la méthode indiquée par Brassier, à des erreurs en plus, provenant des substances entraînées avec le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien. Les substances qui viennent s'ajouter au dosage, sont : la silice, la chaux, la magnésie et, quelquefois, le fluorure de magnésium dans le cas des phosphates renfermant du spath-fluor. Plusieurs chimistes ont tourné la difficulté, ou bien en titrant l'acide phosphorique par l'urane, ou bien en dissolvant le phosphate ammoniaco-magnésien et le reprécipitant par l'ammoniaque, enfin on a proposé de se débarrasser de la majeure partie de la chaux, soit au moyen du nitrate de fer, soit au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool. Ces divers procédés ont leurs inconvénients dans la pratique; les uns sont relativement longs et les autres n'offrent pas toujours la précision désirable. Au contraire, les causes d'erreurs disparaissent si l'on ajoute à la liqueur résultant de l'attaque du phosphate, dont l'acide chlorhydrique a été au préalable saturé par l'ammoniaque, un excès d'acide acétique, et si l'on précipite la chaux au moyen de l'oxalate d'ammoniaque; l'acide phosphorique, le sesquioxyde de fer et l'alumine restent en dissolution, tandis que la chaux se précipite en entraînant avec elle de la silice et du fluor.

Pour l'analyse des phosphates, voici la marche suivie par M. Aubin : Dans un ballon de 200 grammes environ, on attaque 1 gramme du produit pulvérulent par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, maintenus à l'ébullition pendant 10 minutes; ensuite, on ajoute 50 centimètres cubes d'eau et 20 centimètres cubes de citrate d'ammoniaque alcalin, préparé d'après la formule de M. Joulie, puis 10 centimètres cubes d'acide acétique à 8° B., en s'assurant que la liqueur est franche-

ment acide. On porte la liqueur à l'ébullition, on y projette environ 1gr,5 d'oxalate d'ammoniaque, quantité suffisante dans la plupart des cas; lorsque la proportion de chaux est très élevée, on s'assure par quelques gouttes de solution d'oxalate d'ammoniaque, qu'elle est entièrement précipitée. S'il n'en était pas ainsi, on ajouterait encore quelques décigrammes d'oxalate en cristaux. On cesse de chauffer au bout de quelques minutes. La liqueur s'éclaircit rapidement, elle est décantée sur un filtre et le résidu insoluble est lavé à plusieurs reprises à l'eau bouillante jusqu'à ce qu'on ait obtenu le volume de 200 centimètres cubes. Après les premiers lavages à l'eau, on ajoute sur l'oxalate de chaux un ou deux centimètres cubes de citrate d'ammoniaque destiné à en extraire les petites quantités d'acide phosphorique entraîné et on achève le lavage comme il vient d'être dit. Après refroidissement, on ajoute 10 centimètres cubes d'une solution magnésienne contenant 1gr,5 de chlorure de magnésium cristallisé[1], puis 50 centimètres cubes d'ammoniaque.

Pour que la précipitation de l'acide phosphorique soit complète, il faut qu'il y ait *un excès de magnésie dans la liqueur. Dans les conditions dans lesquelles s'effectue* le dosage que nous recommandons ici, il est nécessaire que cette magnésie en excès sur l'acide phosphorique soit de 250 à 350 milligrammes. Un excès moindre pourrait faire perdre un peu d'acide phosphorique : un excès trop grand pourrait au contraire donner une surcharge attribuable à du phosphate tribasique de magnésie entraîné. On mettra donc des quantités de liqueurs magnésiennes variables avec la proportion présumée d'acide phosphorique, de manière à avoir toujours l'excès voulu. Dans ces conditions aucun entraînement de magnésie n'est à craindre.

Il est utile de ne mettre l'ammoniaque qu'après avoir ajouté la liqueur magnésienne; on risque moins d'entraîner du phosphate de fer dans le précipité formé.

Le phosphate ammoniaco-magnésien est recueilli sur un filtre au bout de douze heures; lavé à l'eau ammoniacale au tiers. On sèche, on incinère et on pèse, après avoir, comme il est dit plus haut, traité par deux ou trois gouttes d'acide azotique. Le poids obtenu, multiplié par 63,963 donne le taux pour 100 de l'acide phosphorique contenu dans la substance analysée. En opérant comme il vient d'être dit, on peut se dispenser d'éliminer au préalable la silice; on est à l'abri de l'intervention *de la chaux et on n'a pas à craindre d'avoir du fluor dans le précipité. En outre*, le grand volume de liquide s'oppose à l'entraînement de la magnésie. Ce grand volume n'est pas, comme on pourrait le craindre, une cause de perte d'acide phosphorique; le liquide n'en contient aucune quantité appréciable, l'excès de magnésie rendant le phosphate ammoniaco-magnésien insoluble.

Cependant il peut arriver que le pyrophosphate de magnésie obtenu ne soit pas absolument pur; il peut contenir de la silice, alors même qu'on a évaporé à sec au préalable; il peut aussi renfermer du phosphate de fer. Il est facile de s'assurer de la présence de ces substances et de faire s'il y a lieu la correction. Dans aucun cas, leur recherche qualitative, qui ne prend que quelques instants, ne doit être négligée.

1. Le réactif magnésien se prépare en dissolvant 150 grammes de chlorure de magnésium cristallisé et 150 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque dans une quantité d'eau suffisante pour faire le volume de 1 litre; 5 centimètres cubes de cette liqueur précipitent 50 centigrammes d'acide phosphorique.

Après la pesée, on dissout, dans le vase même qui a servi à la pesée, par de l'acide azotique; s'il reste un résidu appréciable de silice, on le pèse et on le défalque du poids de pyrophosphate. Après élimination de la silice, on étend à 100 centimètres cubes environ, on neutralise par l'ammoniaque jusqu'à bleuissement du papier de tournesol; puis on redissout le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien formé, par l'acide acétique mis en léger excès. La liqueur doit demeurer claire et ne pas troubler au bout de quelques heures; l'absence de phosphate de fer est ainsi constatée. S'il s'en trouve, on peut le recueillir, le peser et diminuer le poids de l'acide phosphorique, calculé d'après le poids du pyrophosphate corrigé de la silice, de $\frac{1}{4}$ de milligramme par chaque milligramme de phosphate de fer obtenu.

Dans la plupart des cas ces corrections sont inutiles; si elles devenaient trop fortes, il serait *prudent de recommencer le dosage.*

Cette manière d'opérer donne une grande sécurité. Il est commode pour l'emploi de ce procédé d'avoir des vases à précipiter portant deux traits de jauge, l'un à 200 centimètres cubes, l'autre à 250 centimètres cubes.

5° Dosage de l'acide phosphorique dans les guanos, poudrettes, etc.

Les guanos et les engrais similaires doivent en général leur valeur à l'azote, mais il y en a dans lesquels celle de l'acide phosphorique prédomine.

Pour doser l'acide phosphorique, on opère sur 2 grammes de matière, on les mélange, dans une capsule de porcelaine à fond rond, avec un décigramme de chaux éteinte pour empêcher la réduction éventuelle de phosphate acide par la matière organique, réduction qui entraînerait des pertes de phosphore. Le tout étant imbibé d'une dizaine de gouttes d'eau, on sèche au bain de sable et on chauffe la matière au rouge, sur un bec de gaz ou au moufle. On détache la matière et on la fait tomber dans un ballon à fond plat, de 200 centimètres cubes, on verse dans la capsule en deux fois, *15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique,* puis on la lave avec 10 centimètres cubes d'eau qu'on rajoute dans le ballon; on fait bouillir au bain de sable pendant un quart d'heure. On verse dans une capsule à fond plat, en lavant le ballon 4 ou 5 fois avec de petites quantités d'eau; on évapore à sec pour rendre la silice insoluble, on reprend par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 10 centimètres cubes d'eau, on fait chauffer au bain de sable pendant quelques minutes, on filtre, on lave la capsule et le filtre avec de très petites quantités d'eau chaude, jusqu'à ce que la réaction de la liqueur ne soit plus acide, mais de manière à ne pas dépasser le volume de 60 à 80 centimètres cubes pour la totalité de la liqueur; on traite alors par l'ammoniaque, l'acide citrique et le chlorure de magnésium comme il a été dit à propos de l'analyse des phosphates.

Ce procédé ne permettrait pas de reconnaître, dans ces produits, l'addition frauduleuse de phosphate qui aurait pu être faite dans le but de vendre au prix du *phosphate de guano et de poudrette le phosphate naturel d'une valeur moindre.*

6° Dosage de l'acide phosphorique dans un phosphate précipité.

Lorsque l'acide phosphorique a été en solution et qu'il a été précipité par un lait

de chaux, il forme un phosphate de chaux bibasique extrêmement divisé et qu'on regarde comme facilement assimilable par les végétaux. Le phosphate ainsi obtenu a la propriété d'être décomposé à l'ébullition par l'oxalate d'ammoniaque et on a proposé d'employer cette propriété pour le séparer des phosphates naturels. Mais cette séparation n'est pas très parfaite, puisque ces derniers peuvent être également attaqués dans une assez forte proportion par le même réactif : nous conseillons d'employer pour ces phosphates précipités les mêmes procédés que pour les phosphates rétrogradés, c'est-à-dire de les mettre en contact avec le citrate d'ammoniaque qui en opère la dissolution. Mais le citrate ne dissout pas toujours tout le phosphate précipité, surtout lorsque celui-ci a été desséché à une température trop élevée ; il faut donc en outre doser l'acide phosphorique total.

7° Dosage de l'acide phosphorique dans un engrais ou dans un phosphate par le molybdate d'ammoniaque.

La précipitation par le molybdate d'ammoniaque peut être utilisée pour le dosage des engrais phosphatés en général, elle permet d'éliminer toutes les substances qui entravent le dosage dans le procédé ordinaire.

5 grammes d'engrais phosphaté à analyser sont calcinés jusqu'à destruction de la matière organique, attaqués dans un ballon, par 20 centimètres cubes d'eau et 20 centimètres cubes d'acide azotique ; on fait bouillir pendant un quart d'heure ; puis, après refroidissement, on amène le volume total à 100 centimètres cubes. Lorsqu'on a affaire à un phosphate riche, on prend 10 centimètres cubes de cette solution correspondant à 5 décigrammes ; pour les engrais moyennement riches en acide phosphorique (10 à 25 pour 100) on prend 20 centimètres cubes de liqueur, correspondant à un gramme ; enfin, pour les engrais ayant moins de 10 pour 100 d'acide phosphorique, on prend 40 centimètres cubes représentant 2 grammes.

Quoi qu'il en soit, le volume est amené à 50 centimètres cubes, après qu'on a ajouté 10 centimètres cubes d'acide azotique et 6 à 7 grammes de cristaux d'azotate d'ammoniaque. Le liquide est placé dans un vase de Bohême d'au moins 500 centimètres cubes de capacité ; on y ajoute 50 centimètres cubes de liqueur molybdique, par chaque décigramme d'acide phosphorique supposé contenu dans la liqueur et on porte le mélange à 90°, au bain-marie, pendant une heure ; au bout de ce temps on voit, sur une petite quantité de liqueur claire, si une nouvelle addition de molybdate ne détermine pas de précipité. Dans le cas affirmatif, il faudrait ajouter encore 50 centimètres cubes de liqueur molybdique et chauffer de nouveau pendant une heure au bain-marie à 90°. On filtre et on lave au moyen d'une solution contenant 5 pour 100 de nitrate d'ammoniaque et 1 pour 100 d'acide azotique ; puis on dissout dans quelques centimètres cubes d'ammoniaque et on lave le filtre avec de l'eau contenant 30 pour 100 d'ammoniaque, dont on ajoute une quantité totale d'environ 50 centimètres cubes. Dans cette liqueur on verse, peu à peu et en agitant constamment, 10 centimètres cubes du mélange magnésien ci-dessous, par décigramme d'acide phosphorique supposé dans la liqueur. Au bout de quelques heures, on recueille sur un filtre le phosphate ammoniaco-magnésium formé et on

le lave avec de l'eau contenant 50 pour 100 d'ammoniaque. On calcine le précipité et on pèse à l'état de pyrophosphate.

Lorsqu'on se trouve en présence de très petites quantités d'acide phosphorique, on évapore à sec après l'attaque par l'acide afin de séparer la silice. Dans ce cas on pèse directement le phospho-molybdate qu'on a recueilli sur un double filtre dont l'un sert de tare à l'autre. Le précipité lavé à l'eau acidulée par l'acide azotique et finalement avec quelques gouttes d'eau pure est séché à une température ne dépassant pas 90°; son poids multiplié par 0,0458 donne le poids d'acide phosphorique. Cette dernière manière de procéder n'est pas susceptible d'une grande exactitude et ne peut s'employer que quand on est en présence de quantités trop faibles d'acide phosphorique pour que la précipitation à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien lui soit applicable.

Préparation du molybdate d'ammoniaque. — 100 grammes d'acide molybdique sont dissous dans 400 grammes d'ammoniaque d'une densité de 0,95; on filtre et on reçoit le liquide, goutte à goutte, dans 1k,5 d'acide azotique de 1,20 de densité, en agitant constamment. Ce mélange est abandonné pendant quelques jours dans un endroit chaud; il forme un dépôt. Pour l'emploi on décante la partie claire.

Préparation de la liqueur magnésienne. — On fait dissoudre 50 grammes de carbonate de magnésie pur et 100 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque dans 120 centimètres cubes d'acide chlorhydrique additionné de 500 centimètres cubes d'eau; après dissolution, on ajoute 100 centimètres cubes d'ammoniaque à 22 degrés et on complète, avec de l'eau, le volume de 1 litre.

8° Dosage de l'acide phosphorique solubilisé dans les superphosphates et dans les engrais chimiques.

Dans les superphosphates, substances pulvérulentes résultant du traitement des phosphates naturels par l'acide sulfurique, il y a à doser non seulement l'acide phosphorique total, mais encore l'acide phosphorique modifié par le traitement chimique et existant à l'état soluble à l'eau et à l'état soluble au citrate. Le plus souvent, ces deux derniers sont dosés en bloc, puisqu'on leur attribue une valeur commerciale peu différente. Il semblerait donc qu'en traitant directement par du citrate d'ammoniaque, on devrait dissoudre tout l'acide phosphorique existant sous ces deux formes. Il en est ainsi, en effet, lorsque l'engrais ne contient pas de magnésie; mais la présence fréquente de cette base donne naissance à du phosphate ammoniaco-magnésien, insoluble dans le citrate, et tout l'acide phosphorique correspondant à la magnésie échappera au traitement citro-ammoniacal.

La magnésie se trouve dans la matière à l'état de sulfate ou de phosphate acide soluble dans l'eau; on peut donc l'éliminer au préalable par un lavage et opérer le traitement par le citrate d'ammoniaque sur le résidu débarrassé de magnésie. Les deux liqueurs réunies après coup contiennent tout l'acide phosphorique qui a été modifié par l'action de l'acide sulfurique.

Mais le lavage à l'eau nécessite quelques précautions; les superphosphates contiennent en général de l'acide sulfurique libre, d'un côté, et du phosphate non attaqué d'un autre côté; la réaction de l'un sur l'autre n'a pas pu se faire dans le mélange, dont l'homogénéité n'est jamais parfaite. Si l'on traite par l'eau un semblable produit et qu'on laisse le contact se prolonger, l'acide sulfurique libre pourra se porter sur le phosphate non attaqué et le solubiliser. On obtiendrait ainsi dans le dosage une quantité d'acide phosphorique soluble plus grande que celle qui existe en réalité dans le produit examiné. De là la nécessité de pratiquer très rapidement le lavage à l'eau.

Voici comment il convient d'opérer, en suivant la marche indiquée par M. Aubin :

Le produit est passé au tamis de un millimètre de mailles. On en pèse $1^{gr},500$ que l'on dépose dans un mortier en verre. On ajoute environ 20 centimètres cubes d'eau distillée et l'on délaye légèrement avec le pilon sans broyer. Après une minute de repos on décante sur le filtre sans pli, appliqué sur un entonnoir reposant sur un ballon jaugé de 150 centimètres cubes. On renouvelle l'addition d'eau et les décantations trois ou quatre fois, en opérant très rapidement, puis on broye très finement la matière, on la recueille sur un filtre au moyen de la pissette et l'on continue le lavage jusqu'à parfaire le volume du ballon jaugé. Le contenu du ballon est versé après agitation dans un verre à pied. Ici trois cas peuvent se présenter : 1° on se propose seulement de doser l'acide phosphorique soluble dans l'eau ; 2° on veut connaître la totalité de l'acide phosphorique soluble dans l'eau et de l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque ; 3° on demande séparément l'acide phosphorique soluble dans l'eau et l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque.

Dans le premier cas, il suffit de soutirer, au moyen d'une pipette, 50 centimètres cubes de la liqueur d'épuisement, pour laisser dans le verre le liquide contenant l'acide phosphorique, soluble dans l'eau, provenant de un gramme de superphosphate. On précipite à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Dans le deuxième cas, on soutire également 50 centimètres cubes de la liqueur d'épuisement par l'eau distillée ; d'un autre côté, on introduit le filtre contenant la matière lavée dans un ballon jaugé de 150 centimètres cubes, avec 60 centimètres cubes de citrate d'ammoniaque, on laisse en digestion pendant une heure en délayant la matière par l'agitation, et on laisse reposer pendant douze heures; on amène le volume à 150 centimètres cubes, on agite et on filtre ensuite le liquide, rendu homogène, sur un ballon jaugé de 100 centimètres cubes. Les 100 centimètres cubes de la liqueur d'épuisement par le citrate d'ammoniaque sont ajoutés aux 100 centimètres cubes restant dans le verre à dosage et contenant le soluble à l'eau. On a ainsi réuni les deux formes solubles de l'acide phosphorique provenant de un gramme de superphosphate. On les précipite également à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Dans le troisième cas, on enlève 50 centimètres cubes de la liqueur provenant de l'épuisement par l'eau pour doser l'acide phosphorique soluble à l'eau sur un gramme de superphosphate et l'on opère le dosage du soluble au citrate avec 100 centimètres cubes du liquide obtenu dans le traitement par le citrate d'ammoniaque. On a ainsi encore opéré sur un gramme de la matière primitive.

On ajoute au liquide d'épuisement 20 centimètres cubes de citrate d'ammoniaque,

dans le cas où il n'y en a pas déjà, et 10 centimètres cubes d'une liqueur magnésienne contenant suffisamment de magnésie pour précipiter 5 décigrammes d'acide phosphorique, puis un volume d'ammoniaque égal au tiers du volume total. Dans ces conditions, le phosphate ammoniaco-magnésien se précipite entièrement, parce que les liqueurs renferment un excès de magnésie et d'ammoniaque, et, cependant, ce précipité est pur, parce que les liqueurs sont suffisamment volumineuses pour maintenir en dissolution les substances qui ont une tendance à être entraînées. En général, on laisse le précipité déposer toute la nuit, le lendemain on le recueille sur un filtre, on le lave à l'eau ammoniacale saturée de phosphate ammoniaco-magnésien, on le sèche et on l'incinère au moufle. Les quelques particules de charbon qui n'ont pas été brûlées pendant l'incinération sont détruites par quelques gouttes d'acide nitrique et une seconde calcination. Le poids de pyrophosphate de magnésie obtenu, multiplié par 63,963, donne le taux pour 100 d'acide phosphorique dans le produit analysé.

Cette méthode s'applique également aux engrais chimiques composés de superphosphate, d'engrais azotés et de sels potassiques.

Préparation du citrate d'ammoniaque. — 400 grammes d'acide citrique cristallisé sont dissous, dans une capsule, à froid, par une quantité suffisante d'ammoniaque à 22 degrés. On complète le volume de 1 litre avec de l'ammoniaque.

9° Scories de déphosphoration.

On emploie depuis quelque temps des scories qui proviennent des opérations effectuées dans l'industrie métallurgique pour enlever le phosphore à la fonte par le procédé de Thomas et Gilchrist. Ces scories contiennent des quantités très variables d'acide phosphorique, à un état dont le degré d'assimilabilité n'a pas encore été complètement déterminé; mais il semble, qu'à l'état pulvérulent, elles doivent pouvoir céder leur acide phosphorique aux racines des plantes. Malgré la température élevée à laquelle ces scories ont été soumises, les phosphates qui s'y trouvent sont relativement assez solubles, même en partie dans le citrate d'ammoniaque. Les substances qui accompagnent l'acide phosphorique dans cette scorie sont la chaux, le fer existant en grande partie à l'état de protoxyde, en petite quantité à l'état de peroxyde, avec des parcelles de fer métallique. Il y a, en outre, de la silice, un peu d'acide sulfurique, etc.

L'analyse de ce produit peut se faire exactement comme celle d'un phosphate de chaux naturel, à la condition toutefois de transformer tout le fer en sesquioxyde. On commence par dissoudre un gramme de matière, finement pulvérisée, dans l'acide chlorhydrique bouillant, on évapore à sec pour séparer la silice, on reprend de nouveau par l'acide chlorhydrique et puis on ajoute à l'ébullition de l'acide azotique, soit environ 5 centimètres cubes; on fait bouillir jusqu'à disparition des vapeurs rutilantes et on traite ensuite par l'ammoniaque, l'acide citrique et le chlorure de magnésium comme dans un dosage ordinaire.

Lorsque les quantités d'acide phosphorique sont très faibles, on peut faire le dosage au moyen du molybdate d'ammoniaque; dans ce but, on opère sur 5 déci-

grammes de matière, qu'on dissout par l'acide chlorhydrique après séparation de la silice ; on reprend par l'acide azotique, on évapore à sec à deux ou trois reprises, toujours avec de l'acide azotique, jusqu'à ce que le chlore soit totalement éliminé. Dans la liqueur azotique, on verse le nitromolybdate d'ammoniaque, on recueille le précipité avec les précautions ordinaires, on le transforme en phosphate ammoniaco-magnésien et on le pèse à l'état de pyrophosphate de magnésie.

L'attaque préalable par l'acide chlorhydrique est indispensable parce que l'acide azotique peut ne pas dissoudre intégralement les phosphates.

La pesée du pyrophosphate de magnésie, que nous avons adoptée, suffit à toutes les exigences du dosage de l'acide phosphorique.

CHAPITRE IX

DÉTERMINATION DU DEGRÉ D'ASSIMILABILITÉ DE DIVERSES MATIÈRES FERTILISANTES

La valeur des engrais ne dépend pas seulement de leur richesse en éléments fertilisants, mais aussi de l'état que ceux-ci revêtent et qui les rend plus ou moins aptes à être utilisés par les plantes. A l'occasion des phosphates, nous avons déjà donné quelques indications sur ce sujet. Nous croyons devoir y revenir avec plus de détails. Il y a des matières fertilisantes qui peuvent être prises par les plantes sous la forme qu'elles ont dans les engrais, surtout à cause de leur état de solubilité. Les nitrates, les sels ammoniacaux, les sels de potasse, sont dans ce cas et se trouvent par suite toujours au maximum du degré d'assimilabilité. D'autres, au contraire, tels que les matières organiques azotées, les phosphates, se présentent dans des conditions extrêmement variables, plus ou moins attaquables, plus ou moins solubles; il peut être utile de rechercher dans quelle mesure ils se prêtent aux transformations ou aux réactions qui sont indispensables à leur utilisation par les végétaux.

L'état de division mécanique est pour beaucoup dans ce phénomène et on doit y attacher une grande importance; mais la constitution physique et la composition chimique sont loin d'être sans influence. Nous ne possédons pas de moyens bien précis pour arriver à ces déterminations; celles que nous indiquons ci-dessous peuvent cependant donner des renseignements d'une grande utilité.

Assimilabilité présumée de l'azote dans les engrais organiques. — On sait que l'azote organique n'est assimilable par les plantes qu'autant qu'il est transformé en acide nitrique ou en ammoniaque. Les engrais azotés organiques ont donc une action d'autant plus rapide qu'ils sont plus aptes à subir ces transformations, quelques-uns de ces engrais ont un degré de résistance très considérable, tels sont : la corne, le cuir, les chiffons de laine, etc. D'autres, comme le guano, la poudrette, les déjections en général, se prêtent avec un grande facilité à ces transformations. Il peut être intéressant pour la pratique de déterminer dans un engrais ce degré d'altérabilité nécessaire à l'utilisation de l'engrais. Nous sommes loin de posséder une méthode précise pour opérer cette détermination. Des essais faits en introduisant dans une même terre, une même quantité de divers engrais et en recherchant, après un temps déterminé et assez long, la proportion d'acide nitrique et d'ammo-

niaque formés, pourrait donner des renseignements précieux; mais un tel essa sort des conditions de l'analyse des matières fertilisantes et demande un temps considérable. On peut avoir recours à une méthode qui, sans prétendre à aucune précision, peut donner des renseignements utiles : elle consiste à mesurer la quantité d'ammoniaque qui est dégagée par l'engrais à essayer, sous l'influence d'une solution bouillante de potasse. Voici comment on peut opérer : dans le ballon d'un appareil à serpentin ascendant comme celui employé par M. Schlœsing pour le dosage de l'ammoniaque, on met 1 gramme de l'engrais à essayer, sur lequel on verse 100 centimètres cubes d'une solution de potasse à 10 %; on fait bouillir et on distille en s'arrangeant de manière à recueillir 50 centimètres cubes de liquide dans l'espace d'une heure. On recueille dans 10 centimètres cubes d'acide titré et on détermine par les procédés ordinaires l'ammoniaque qui s'est formée dans cet espace de temps. Plus la matière azotée sera altérable, c'est-à-dire apte à se transformer en matières assimilables, plus la quantité d'ammoniaque obtenue sera grande. Mais ce procédé ne constitue pas une mesure, il ne peut servir que pour donner des résultats comparatifs. Si l'on avait employé une solution de potasse plus concentrée, on aurait eu des chiffres plus élevés.

Détermination du degré présumé d'assimilabilité des phosphates. — La finesse des phosphates joue un rôle prépondérant sur leur assimilabilité par les végétaux ; c'est principalement à leur grand état de division que les superphosphates et les phosphates précipités doivent leur action plus rapide sur la végétation, et la faveur avec laquelle ils ont été accueillis par l'agriculture.

Divers procédés peuvent être employés pour déterminer et le degré de finesse et l'assimilabilité des divers produits.

Déjà le citrate d'ammoniaque, l'oxalate d'ammoniaque, ont été employés à cet usage et donnent dans la plupart des cas des indications utiles. Mais l'action de ces réactifs ne se rapproche en rien de ce qui a lieu dans le sol, où ce sont surtout des liquides chargés d'acide carbonique qui opèrent la dissolution des substances minérales.

La solubilité des phosphates dans l'eau chargée d'acide carbonique peut fournir au point de vue de l'assimilabilité des indications très utiles.

On peut baser sur cette solubilité une méthode de recherche permettant de déterminer dans une certaine mesure, la facilité avec laquelle les phosphates entrent en dissolution dans les liquides du sol.

Pour faire cette détermination on pèse 1 gramme du phosphate à essayer, que l'on place dans un flacon de 1 litre qu'on remplit d'eau saturée d'acide carbonique, à la température et à la pression ordinaires. On bouche et on laisse digérer pendant vingt-quatre heures, en agitant fréquemment; au bout de ce temps, on laisse déposer l'eau saturée d'acide carbonique et on la siphonne au moyen d'un siphon portant à l'extrémité de sa plus courte branche une petite coiffe formée d'une rondelle de papier et d'une toile superposées et maintenues au moyen d'une ligature.

Sur le résidu on verse encore une fois 1 litre d'eau saturée d'acide carbonique et on laisse digérer pendant le même temps et de la même manière, puis on siphonne encore ce liquide qu'on réunit au précédent.

On évapore ces liquides au volume d'environ 100 centimètres cubes, on acidule avec de l'acide chlorhydrique, de manière à dissoudre tout le dépôt qui s'était formé ; en ajoutant alors un excès d'ammoniaque, on précipite le phosphate de chaux, qu'on peut recueillir et peser directement. Mais il vaut mieux, au lieu d'opérer ainsi, précipiter dans la liqueur concentrée à 100 centimètres cubes, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien par les moyens précédemment décrits.

Ce procédé, qui n'est pas encore très pratique, et auquel il conviendra de faire des modifications, a une valeur plus grande pour déterminer le degré d'assimilabilité des phosphates que le procédé qui repose sur l'emploi du citrate d'ammoniaque. Il est en effet d'un emploi plus général et se rapproche plus des conditions réalisées dans la nature.

L'eau chargée d'acide carbonique dissout des phosphates très assimilables tels que ceux des poudrettes, du fumier, le phosphate ammoniaco-magnésien, sur lesquels le citrate d'ammoniaque n'a pas de prise. Il dissout également les phosphates minéraux en quantité d'autant plus grande qu'ils sont amenés à un plus grand état de division. Ce procédé, qui n'est encore qu'insuffisamment étudié, mérite donc d'entrer dans la pratique de l'analyse des engrais.

L'eau chargée d'acide carbonique peut être avantageusement remplacée par une solution concentrée, chargée au maximum d'acide carbonique et dont l'action est plus énergique.

La propriété d'être attaqués par les acides faibles, tels que l'acide carbonique, n'existe pas également chez tous les phosphates employés comme engrais. Voici à ce sujet une intéressante remarque de M. Aubin, qui permet de distinguer facilement les scories des autres engrais phosphatés, tels que les phosphates naturels.

Les acides faibles permettent de faire ressortir très nettement les propriétés des phosphates et des scories. L'eau de Seltz décompose rapidement les scories, tandis que son action est lente et faible sur les phosphates naturels. L'acide acétique à 8° B. permet d'établir des différences plus grandes encore et, pour faire l'expérience, il suffit de verser cet acide sur les phosphates naturels et sur les scories contenus dans des verres de Bohême. En mélangeant le liquide à la matière, au moyen d'une baguette de verre, on voit pour les scories, le produit se prendre en masse, avec formation de silice gélatineuse et avec une production de chaleur telle que la main ne peut la supporter; tandis que pour les phosphates, la température ne varie pas et la décomposition n'est pas apparente. Cette réaction fait ressortir l'instabilité du silicate basique de chaux, constituant la plus grande partie des scories et permet de se rendre compte de leur facile répartition dans le sol.

Détermination du degré de division des phosphates. — Nous savons, et des expériences directes l'ont démontré, que l'état de division des phosphates tels que les phosphates naturels, les phosphates de scories, etc., a une action d'autant plus grande qu'ils sont amenés à un plus grand degré de ténuité. Il est donc utile que l'on achète des phosphates très finement pulvérisés. On peut se rendre compte avec la plus grande facilité de cet état; il suffit de procéder à un tamisage et de séparer ainsi les parties grossières ; mais il est nécessaire d'établir des conventions relatives au degré de finesse, afin d'avoir toujours des résultats comparables. Dans ce but on se servira toujours de tamis identiques. Ceux que nous croyons aptes à

remplir le mieux ce but sont les tamis numéro 110, dont les mailles ont un écartement très voisin de 0mm,2 et le tamis numéro 250, dont les mailles sont écartées de 0mm,1. Il vaut mieux employer des tamis de soie, dits de bluterie, qui ont une plus grande régularité que les tamis de laiton. Au moyen de ces deux tamisages on peut diviser le phosphate en trois lots, l'un constitué par les parties grossières, l'autre par les parties fines, le dernier par les parties très fines ou poussières. Plus la proportion de celle-ci est élevée, plus la qualité du produit est bonne.

Pour faire cette opération on peut employer un petit appareil constitué par deux tamis ayant respectivement les dimensions indiquées, le tamis le plus gros se trouvant placé au-dessus du plus fin. Un couvercle formé par une peau de tambour ferme la partie supérieure; la partie inférieure porte un réservoir semblable au couvercle.

100 grammes de phosphate à essayer sont placés sur le tamis supérieur et tout l'appareil est vivement agité afin d'obtenir une séparation complète des particules de diverses grosseurs. Il est utile de donner de temps en temps une secousse brusque.

On défait alors l'appareil et on pèse les trois lots qui se sont séparés.

DEUXIÈME PARTIE

TERRES

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE MÉCANIQUE

§ I. — MÉTHODE DE M. SCHLŒSING.

Les propriétés physiques des terres dépendent en presque totalité de la proportion des éléments minéralogiques qui la forment et de l'état de division dans lequel ils se trouvent. Le sable plus ou moins fin, le calcaire, l'argile, l'*humus* peuvent être regardés comme les substances qui, par leur mélange, forment la terre arable. Ils sont les éléments constituants et leur rapport, extrêmement variable, a la plus grande influence sur l'aptitude des terres à être cultivées, et sur leur fertilité. Leur détermination est donc une opération de la plus grande importance.

On prend 1 kilogramme de terre, préalablement desséchée à l'air, et on passe dans un tamis dont les mailles ont 5 millimètres ; on broie à la main les parties de terre agglomérées ; on pèse ce qui reste sur le tamis et on a ainsi les *cailloux*, dont on prend le poids et qu'on traite par de l'acide chlorhydrique, jusqu'à cessation d'effervescence ; on dessèche la partie insoluble et on pèse de nouveau. La différence de poids donne le calcaire contenu dans les cailloux. — La terre passée au tamis est soumise à un nouveau criblage, dans un tamis dont les mailles ont 1 millimètre d'écartement. On broie avec soin sur le tamis, avec la main ou avec un pilon de mortier, de manière à désagréger les particules fines agglomérées. On pèse de nouveau, après avoir desséché à 100°, ce qui reste sur le tamis ; on a ainsi le *gravier*. On traite par l'acide chlorhydrique ; on lave et on dessèche le résidu qu'on pèse de nouveau. La différence de poids donne le calcaire contenu dans le gravier.

L'analyse se poursuit sur la matière qui a passé au tamis de 1 millimètre et

qui constitue la terre proprement dite. On en prend 10 grammes, qu'on dessèche à l'étuve, à 100°, pour déterminer l'humidité qu'elle retient. — On en prend 10 autres grammes, qu'on place dans une capsule à fond plat de 9 à 10 centimètres de diamètre, qu'on humecte au moyen d'une petite quantité d'eau, de manière à en faire une pâte; on délaye cette pâte, au moyen de l'index, dans 15 à 20 centimètres cubes d'eau; après la dernière agitation on compte 8 à 10 secondes et on verse, dans un verre à précipité de 250 centimètres cubes, le liquide trouble qui surnage, en ayant grand soin de ne pas entraîner les parties qui se sont déposées pendant ce temps; on répète cette opération de la même manière, en comptant chaque fois 8 à 10 secondes avant chaque décantation, jusqu'au moment où la liqueur décantée est à peu près claire; on a ainsi séparé, les unes des autres, les parties de finesse différente; la partie décantée contient le sable fin et l'argile, la partie restée dans la capsule contient le gros sable; on commence par dessécher le *gros sable*, en le maintenant à 100° jusqu'à ce que son poids ne varie plus, puis on le traite par de l'acide azotique étendu pour dissoudre le calcaire; lorsque le calcaire est abondant, il suffit de le doser par différence; pour cela on dessèche après lavage, on pèse; la différence de poids représente le carbonate de chaux dissous. Mais lorsque la proportion de calcaire est très faible et que, par suite, le dosage de la chaux acquiert une importance plus grande, il convient de doser la chaux directement. Dans ce but on recueille la partie soluble dans l'acide azotique, on la traite par l'ammoniaque, l'acide acétique et l'oxalate d'ammoniaque comme il a été dit précédemment.

Quant à la matière insoluble dans l'acide azotique, elle est constituée par de la silice ou des silicates et souvent aussi par des débris végétaux; on dose ces derniers en incinérant la matière préalablement desséchée; la perte de poids indique la proportion de débris organiques contenus dans la terre.

Quant à la partie décantée, dont le volume ne doit pas dépasser de 200 à 250 centimètres cubes, on la traite par l'acide azotique, jusqu'à cessation d'effervescence, on laisse digérer pendant quelque temps, pour permettre au calcaire de se dissoudre, puis on jette sur un filtre plat, de 1 décimètre de diamètre; on lave jusqu'à élimination complète des sels calcaires et, dans la liqueur filtrée, on dose la chaux comme précédemment.

Quant à la partie insoluble, elle contient le sable siliceux fin, l'argile et la matière humique; pour séparer les trois éléments, on délaye, dans l'eau, le précipité recueilli sur le filtre, en perçant ce filtre de manière à enlever toutes les matières qu'il contenait; on a eu soin de ne pas sécher la matière avant cette opération. — On amène le volume de l'eau à 200 centimètres cubes environ, on ajoute 2 ou 3 centimètres cubes d'ammoniaque, on laisse digérer pendant 2 ou 3 heures, puis on amène le volume total du liquide à environ 1 litre avec de l'eau distillée, en agitant fortement de manière à mettre toute la matière en suspension; puis on laisse reposer pendant 24 heures; au bout de ce temps on décante, à l'aide d'un siphon, le liquide surnageant, on remet sur le résidu 2 centimètres cubes d'ammoniaque et 1 litre d'eau; on remet en suspension et on laisse de nouveau reposer pendant 24 heures; on décante avec le siphon comme précédemment et on rajoute ce liquide à celui qui a été décanté en premier lieu. Pour les terres ordinaires, deux décantations sont généralement suffisantes; mais quand les terres sont très fortement argileuses, il convient de décanter trois ou même quatre fois; on est averti du reste, par

l'examen de la liqueur surnageante, si les lavages ont été suffisamment prolongés. Les liqueurs décantées contiennent la matière organique et ce qu'il est convenu d'appeler l'argile et qui est constitué par des particules sableuses très fines et par l'argile colloïdale, qui joue, dans la terre arable, un rôle considérable comme ciment. — On coagule, au moyen de 30 ou 40 centimètres cubes de solution saturée de chlorure de potassium, l'argile qui entraîne avec elle les particules sableuses très fines; la matière humique reste en dissolution. Lorsque le dépôt d'argile s'est séparé, on décante la partie claire, on jette sur un filtre plat de 1 décimètre de diamètre et on lave à l'eau. Au moyen du jet fin d'une pissette, on détache, des bords du filtre, la matière adhérente et on réunit le tout dans le fond du filtre; comme, dans les derniers lavages, le liquide ne passe plus que très lentement, on peut, à l'aide d'une pipette, décanter le liquide qui se trouve sur le filtre, après l'avoir laissé s'éclaircir suffisamment. Lorsque tout le liquide est éliminé, on place le filtre sur du papier buvard, en ayant grand soin d'en éviter la dessiccation et seulement dans le but d'en éliminer l'excès d'humidité, puis on replie le filtre étalé, sur lui-même, en appuyant doucement, avec le doigt, sur toute la surface sous laquelle se trouve de l'argile; on soulève doucement la moitié supérieure du filtre de manière à ce que toute l'argile reste collée sur l'autre moitié, on répète cette opération en repliant de nouveau le filtre sur lui-même de manière à ramasser, dans le plus petit secteur possible, toute l'argile qui était collée sur le filtre; cette argile se détache ensuite facilement et tout d'une pièce; on la place dans une capsule tarée, on la sèche à 100° et on la pèse; on a ainsi ce qu'il est convenu d'appeler l'argile.

Le liquide d'où l'argile a été éliminée par la filtration, contient la matière humique, on l'additionne de 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, qui précipite la matière humique; on laisse déposer, on décante, on jette sur un filtre plat en papier Berzélius, qu'on a au préalable séché et pesé dans un petit flacon bouché. Lorque la matière est transvasée sur le filtre, et qu'elle a été lavée assez longtemps pour que les eaux de lavage ne précipitent plus par l'azotate d'argent, on dessèche à 100° et on pèse de nouveau dans le flacon bouché.

L'augmentation de poids donne la matière humique, plus une petite quantité de matières minérales qui l'accompagnent, qu'on détermine par l'incinération et dont on retranche le poids de celui précédemment trouvé.

§ 2. — MÉTHODE DE M. MASURE.

Ce procédé n'est guère plus exact que celui de M. de Gasparin; il ne donne pas non plus une séparation de l'argile et du sable fin, et de plus les dimensions qui sont données à l'allonge, la vitesse de l'écoulement de l'eau influent sur les proportions de différents éléments qu'on cherche à séparer.

10 grammes de terre sont délayés dans 200 centimètres cubes d'eau; on verse ce mélange au fond d'une allonge A (fig. 17), étirée à la partie inférieure et reliée, au moyen d'un caoutchouc, à un tube vertical E par lequel on fait couler l'eau débitée par un vase de Mariotte F. Le goulot de l'allonge porte un bouchon que traverse un tube recourbé, par lequel s'écoule dans un grand vase V le liquide qui a traversé l'allonge et qui a enlevé les particules les plus fines. On règle l'écoulement du vase

de Mariotte de manière à ce que cet écoulement puisse remplir en deux minutes la capacité de l'allonge A. Lorsque les liquides tombent clairs par le tube de déver-

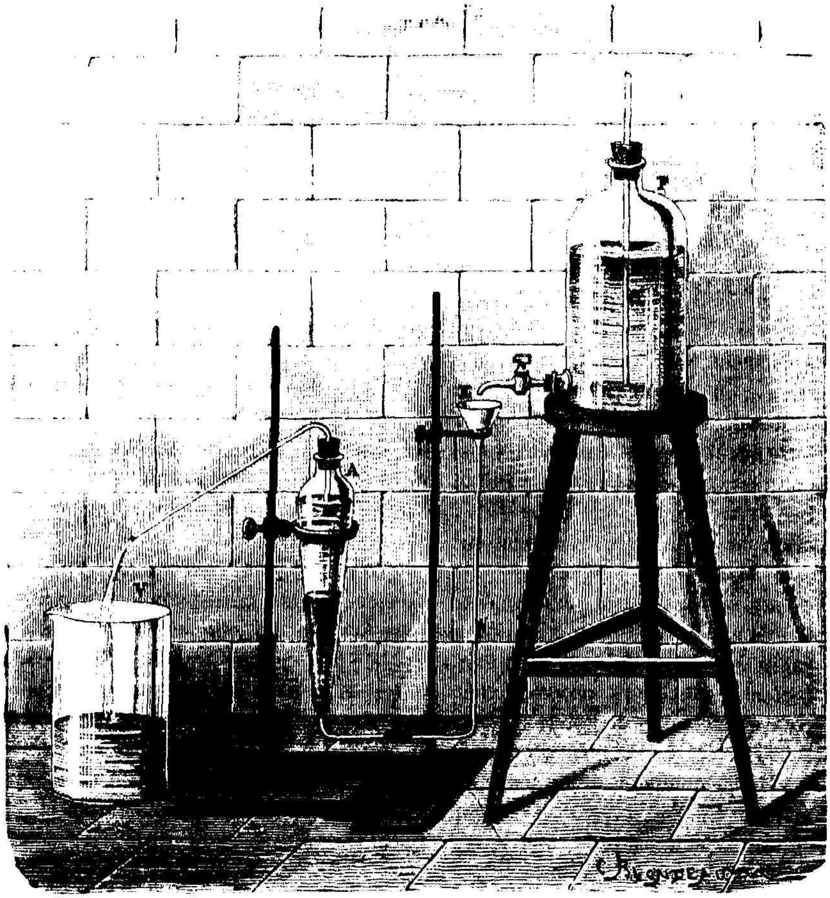


Fig. 17.

sement, on arrête l'opération, on recueille séparément les éléments grossiers qui sont restés dans l'allonge et les éléments fins qui ont passé dans le vase V, on les dessèche et on les pèse.

§ 3. — MÉTHODE DE M. DE GASPARIN.

Le procédé de M. de Gasparin ne donne qu'une évaluation assez grossière des divers éléments du sol, en les classant suivant l'ordre de leur grosseur. Cette analyse mécanique est fondée sur l'emploi de la lévigation. Voici la manière d'opérer :

On place 10 grammes de terre tamisée dans un verre à bec, et on procède à la lévigation en remplissant le verre d'eau et en imprimant à la masse un mouvement

giratoire rapide avec un agitateur en verre ou, mieux encore, en bois. Cinq minutes après chaque agitation, on évacue le liquide qui surnage avec une teinte uniforme. On continue cette opération tant que le liquide qui surnage reste trouble.

Le sable laissé dans le verre par la lévigation est reçu sur un filtre, desséché à 60° et pesé. Son poids sert à déterminer la proportion du sable dans la terre de la manière suivante. Soit 3gr,5 le poids trouvé. Pour 100 grammes, il serait de 35 grammes; si le lot de pierres resté sur le tamis est de 15 grammes, ce lot enlevé il ne reste que 85 grammes de terre fine : le lot de sable est donc $\frac{35 \times 85}{100} = 29,75$. Quant au lot argile, il résulte d'une simple soustraction. On a ainsi trois lots : premier lot, pierres (resté sur le tamis); deuxième lot, sable; troisième lot, argile ou impalpable (par différence).

Ce procédé est souvent employé avec les modifications suivantes :

20 grammes de terre passée au tamis de 1 millimètre sont placés dans un vase à bec de 200 centimètres cubes de capacité, qui est à moitié rempli d'eau ordinaire. On délaye la terre et on laisse digérer pendant quelques heures, pour que le délayage soit aussi complet que possible, puis, à l'aide d'une baguette de verre, on agite fortement le liquide, de manière à mettre en suspension toutes les particules de terre, et l'agitation terminée, on compte exactement 10 secondes et, au bout de ce temps, on décante immédiatement le liquide trouble dans un vase d'un demi-litre. Pendant ces 10 secondes les éléments les plus grossiers ont eu le temps de se déposer; ils restent donc dans le premier vase; les éléments les plus fins se trouvent avec le liquide décanté; mais comme une petite quantité de ces éléments les plus fins a pu échapper à la décantation, on répète les manipulations avec de l'eau ordinaire, en comptant toujours 10 secondes entre la fin de l'agitation et le commencement du décantage. On continue jusqu'à ce que l'eau décantée soit complètement limpide. On verse le résidu composant les éléments les plus grossiers dans une capsule, on dessèche et l'on pèse; le premier lot est désigné sous le nom de *gros sable* ou lot n° 1.

Quant au liquide décanté, on l'agite vivement, de manière à mettre en suspension toutes les particules solides, puis on attend que le mouvement soit arrêté dans le liquide; ce qui est facile à voir par l'immobilité des particules solides flottantes; on décante alors ce liquide dans un vase de deux litres; on répète cette opération à plusieurs reprises, jusqu'au moment où le liquide décanté est parfaitement clair. On a alors au fond du vase de 500 centimètres cubes, ce qu'on appelle le *sable fin* ou lot n° 2, qu'on dessèche et qu'on pèse.

Quant au liquide décanté, qui se trouve dans le grand vase de deux litres, il se clarifie peu à peu et laisse déposer le lot n° 3 ou *argile*.

Il est bien entendu que dans toute la série de ces opérations, on se sert d'eau ordinaire. Chacun des 3 lots après avoir été pesé est traité par de l'acide chlorhydrique, lavé à l'eau, séché et pesé de nouveau. La perte de poids donne le calcaire contenu dans chacun.

Par ce procédé, on n'obtient que des résultats bien peu exacts; le lot n° 3, classé comme argile, contient une grande quantité de sable très fin qui n'a nullement la composition chimique ni les propriétés physiques de l'argile.

CHAPITRE II

DOSAGE DES ÉLÉMENTS FERTILISANTS

§ I. — DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE DANS UNE TERRE.

La presque totalité de l'acide phosphorique qui se trouve dans la terre est dissoute dans les acides; il peut cependant en rester, dans les roches silicatées non attaquées dans le traitement, de petites quantités qui échappent à l'analyse. Mais, pour la pratique agricole, il suffit de s'occuper de cet acide phosphorique que les acides enlèvent à la terre et qui peut être regardé comme seul assimilable, à l'état actuel, par les racines des végétaux.

Il est nécessaire de détruire d'abord la matière organique de la terre, car elle pourrait retenir de l'acide phosphorique. La quantité de terre à employer varie de 10 à 50 grammes suivant la richesse présumée en acide phosphorique. En moyenne on peut employer 20 grammes de terre fine et sèche; on grille, pendant un quart d'heure, dans une capsule de porcelaine, en remuant de temps en temps, avec un fil de platine, jusqu'à ce que toute la matière organique soit carbonisée, puis on l'imbibe de 15 centimètres cubes d'eau et on y ajoute, peu à peu et par petites portions, assez d'acide azotique pour dissoudre tout le calcaire; lorsque toute effervescence a cessé, on rajoute 20 centimètres cubes d'acide azotique d'une densité de 1,15 et on fait bouillir pendant un quart d'heure, en recouvrant la capsule d'un entonnoir, pour éviter les projections; on évapore à sec pour rendre la silice insoluble; on reprend à chaud par 20 centimètres cubes d'acide azotique; puis on ajoute 30 ou 40 centimètres cubes d'eau, on filtre, on lave et on évapore le liquide, jusqu'à ce que son volume ne soit plus que de 20 centimètres cubes environ; on le verse dans un petit verre de Bohême et on y ajoute 10 centimètres cubes d'acide azotique et 20 centimètres cubes de molybdate d'ammoniaque; on laisse déposer pendant 12 heures, dans un endroit chaud, mais où la température ne dépasse pas 40°; au bout de ce temps un précipité jaune s'est formé, il est constitué par du phosphomolybdate d'ammoniaque; on prépare deux petits filtres plats en papier Berzélius d'un poids rigoureusement égal et dont l'un sert de tare à l'autre, sur les deux plateaux d'une balance de précision. Ces deux petits filtres sont placés l'un dans l'autre

et on verse, dans le filtre intérieur, le précipité jaune, en lavant avec de l'eau contenant 5 pour 100 de son volume d'acide azotique; dans les premières parties de liqueur passée, on vérifie si une addition de molybdate ne produit plus de précipité. S'il s'en formait un il faudrait rajouter du réactif et attendre encore 12 heures. Lorsque le précipité est tout entier sur le filtre et que le lavage a été prolongé assez longtemps, on lave finalement le filtre deux fois avec de l'eau pure employée en très petite quantité et versée à l'aide d'un tube étiré sur le pourtour supérieur du filtre, de manière à produire un déplacement de la solution acide. On porte à l'étuve, en ayant soin de dessécher à une température qui ne dépasse pas 95°; on sépare alors les 2 filtres et on les porte sur la balance. *Les poids qu'il faut rajouter du côté du filtre* vide représentent le poids du phosphomolybdate d'ammoniaque obtenu qui, multiplié par le coefficient 0,0438, donne l'acide phosphorique contenu dans 20 grammes de terre. Mais il arrive quelquefois, surtout lorsque ce précipité jaune est très abondant, qu'il contient outre le phosphomolybdate d'ammoniaque une petite quantité d'acide molybdique entraîné; dans ce cas le dosage se trouve vicié et le chiffre obtenu est trop élevé; pour avoir une plus grande certitude dans le dosage de l'acide phosphorique, on peut se servir uniquement du molybdate d'ammoniaque pour ramasser l'acide phosphorique, pour le séparer des substances qui l'accompagnent et permettre ainsi de le doser avec une grande exactitude à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Dans ce but on recueille le précipité jaune sur un filtre simple, on le lave, comme il a été dit, avec de l'eau rendue acide par l'acide azotique, puis on laisse tomber sur le filtre, goutte à goutte, de l'ammoniaque étendue de son volume d'eau, en délayant dans ce liquide au moyen d'une petite barbe de plume, le précipité jaune adhérent; on recueille le liquide qui passe dans un petit verre à pied et on lave le filtre, cinq ou six fois, avec la solution ammoniacale, qu'on laisse tomber goutte à goutte, au moyen d'une pipette, sur le bord supérieur du filtre. Toute trace de précipité jaune *doit avoir disparu. Si le liquide passé est trouble, ce qui arrive* quelquefois, on le fait repasser sur le même filtre, en lavant une dernière fois. Le volume total ne doit pas dépasser 25 centimètres cubes.

Dans cette solution on ajoute 10 gouttes d'acide chlorhydrique, et 20 à 30 gouttes de solution de chlorure de magnésium à 10 pour 100; on agite, on couvre le vase et on laisse déposer pendant 12 heures; au bout de ce temps tout l'acide phosphorique est précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien; on le recueille sur un très petit filtre plat, en détachant avec soin, et avec une barbe de plume, les parties adhérentes au vase, on lave avec de l'eau ammoniacale, on sèche, on incinère, on pèse. On obtient l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Lorsque les terres sont très pauvres en acide phosphorique, on peut opérer sur de plus grandes quantités de matière, par exemple 30 ou même 50 grammes. Dans ce cas on opère de la même manière, mais en augmentant la proportion d'acide azotique dans le même rapport; seulement il faut avoir soin d'avoir toujours, avant l'addition du molybdate d'ammoniaque, un volume de liquide qui ne dépasse pas 25 ou 30 centimètres cubes.

Ainsi que nous l'avons dit, la transformation en phosphate ammoniaco-magnésien convient dans le cas où on a un *précipité volumineux de phosphomolybdate;* mais cela est rarement le cas et on peut ordinairement se contenter de peser directement le phosphomolybdate.

Préparation du molybdate d'ammoniaque. On prend 100 grammes d'acide molybdique en poudre, on les dissout, dans un ballon fermé, dans 400 grammes d'ammoniaque dont la densité a été amenée à 0,95; cette solution est introduite, goutte à goutte et en agitant constamment, dans 1500 grammes d'acide azotique d'une densité de 1,20. On laisse déposer pendant plusieurs jours, dans un endroit tiède, avant de se servir de la liqueur.

§ 2. — DOSAGE DE LA POTASSE DANS UNE TERRE.

La potasse existe dans le sol dans des proportions très variables : les terres argileuses ou celles qui sont formées de sables granitiques, les terres d'origine volcanique, les sols riches en humus, contiennent généralement de notables quantités de potasse. Les sols calcaires et les sols siliceux proprement dits en contiennent très peu. Il faut donc prendre, pour l'analyse, des quantités de terre variables suivant que ces terres sont plus ou moins riches en potasse : 20 grammes pour les terres riches, 50 grammes pour les terres pauvres. Mais il faut considérer encore que la potasse se trouve dans le sol à des états différents : 1° à l'état de sels solubles, soit combinés aux acides minéraux, soit fixés sur des acides organiques. Sous cet état, la potasse est éminemment assimilable; les racines des plantes peuvent l'absorber à mesure de leurs besoins, et c'est à cette potasse qu'il convient de donner le nom de potasse assimilable. 2° La potasse existe sous une autre forme, celle de silicate, plus ou moins complexe; sous cette forme elle n'est point directement soluble, ne s'attaque que lentement au contact des racines ou des liquides du sol et n'est susceptible d'être assimilée qu'à la suite de transformations qui se produisent à la longue. Dans le laboratoire également, cette potasse résiste davantage à l'action des acides.

Pour se rendre compte de la richesse de la terre en éléments potassiques, il faut donc surtout considérer cette potasse qui se trouve immédiatement disponible pour les besoins de végétaux. Nous allons indiquer deux méthodes différentes suivant qu'on veut doser la potasse la plus utilisable ou celle qui ne peut le devenir que graduellement.

1° *Dosage de la potasse assimilable.* — Cette potasse, qui existe à l'état soluble, ne peut pas cependant être enlevée au sol par des lavages à l'eau; en effet, en vertu de ses propriétés absorbantes, le sol retient la potasse; il faut au préalable détruire ses propriétés absorbantes en dissolvant le calcaire, coagulant l'argile et mettant l'acide humique en liberté: on y arrive par l'emploi d'un acide. Voici le mode opératoire qu'il convient de suivre : On prend 20 grammes ou 50 grammes de la terre à analyser et dont le degré d'humidité a été donné par un dosage spécial. On les introduit dans un ballon de 500 centimètres cubes; on l'imprègne d'eau et l'on ajoute peu à peu de l'acide azotique, en remuant constamment jusqu'à cessation de toute effervescence. On laisse la digestion de la liqueur acide se prolonger pendant une ou deux heures; au bout de ce temps, on ajoute 200 à 300 centimètres cubes d'eau, on agite et on laisse déposer pendant quelque temps; on verse alors

sans filtrer le liquide dans un ballon de 1 litre, en laissant dans le ballon la plus grande partie des particules terreuses, qu'on lave par décantation à plusieurs reprises avec de petites quantités d'eau. Dans ce liquide, chauffé vers 50°, on ajoute du chlorure de baryum jusqu'à cessation de précipité, et puis un excès de bicarbonate d'ammoniaque; on porte à l'ébullition, qu'on maintient jusqu'à ce que l'on ne perçoive plus que faiblement l'odeur d'ammoniaque, puis on filtre et on lave à l'eau bouillante; les liqueurs contiennent la potasse et la soude avec un peu de magnésie et les sels ammoniacaux. Le liquide est évaporé dans une capsule assez grande, jusqu'à ce que le liquide soit réduit à un volume de 50 ou 60 centimètres cubes; on transvase alors dans une petite capsule à fond plat; on évapore à sec au bain de sable; on ajoute quelques centimètres cubes d'eau régale formée d'un tiers d'acide chlorhydrique et de deux tiers d'acide azotique et quelques centimètres cubes d'eau, pour détruire les sels ammoniacaux; on évapore de nouveau à sec et on dose la potasse à l'état de perchlorate, sans s'occuper de la magnésie dont le perchlorate est éliminé par l'alcool. Quand les terres sont très riches en matière organique, on détruit celle-ci au préalable par une carbonisation ménagée.

On peut encore, comme le fait M. Schlœsing, prendre un poids de 100 grammes de terre, que l'on introduit dans un ballon de 1 litre. On ajoute de l'acide nitrique jusqu'à décomposition complète du calcaire et apparition d'une réaction acide, puis on laisse reposer.

On déterminera le poids P du ballon plein, on décantera la plus grande partie possible de la dissolution au moyen d'un siphon, dont on modérera l'écoulement en pinçant un caoutchouc placé à son extrémité inférieure. Remarquons que la dissolution est limpide, car l'argile y est coagulée par l'acide en excès. Après la décantation le poids du ballon deviendra P', en sorte que celui du liquide extrait sera $P - P'$. Pour savoir quel est le poids du liquide total il faudra verser sur un filtre le résidu terreux insoluble dans l'acide, et, après lavage et dessiccation, en déterminer le poids r; puis prendre la tare p du ballon vide. Le poids de la dissolution totale sera $P - r - p$. La fraction du liquide qu'on a extraite du ballon et sur laquelle on opérera, le dosage de la potasse comme il est indiqué plus haut, est donc $\frac{P - P'}{P - r - p}$. On en tiendra compte dans le calcul des résultats.

2° *Dosage de la potasse soluble dans les acides concentrés.* — Le procédé généralement usité pour doser la potasse dans les sols consiste à attaquer à chaud et par un acide concentré. Par ce moyen, on met en dissolution non seulement la potasse assimilable dont nous avons parlé plus haut, mais on attaque encore dans une certaine mesure les silicates et on leur enlève de la potasse, dans une proportion d'autant plus forte que l'acide est plus concentré et le traitement plus prolongé. Mais on ne dissout jamais toute la potasse des silicates, puisque ceux-ci résistent très longtemps à l'action dissolvante des acides. Ce qu'on obtient sous le nom de potasse par ce procédé ne repose donc que sur une convention, et pour que les résultats soient comparables dans une certaine mesure, il faut faire l'attaque de la terre par des acides de même concentration et qu'on fait agir pendant le même temps.

Nous conseillons, dans l'emploi de cette méthode, d'imprégner la terre (20 ou

50 grammes, suivant la richesse présumée) avec de l'eau, et d'y ajouter ensuite de l'acide azotique concentré, à 1,20 de densité, de manière à ce que la terre soit complètement baignée; on laisse digérer sur un bain de sable à 100° pendant deux heures; on ajoute de l'eau, on filtre le résidu et on le lave. Le liquide qui contient la potasse, la chaux, etc., est évaporé à sec; on reprend le résidu par de l'eau, on ajoute du chlorure de baryum jusqu'à cessation de précipité, et ensuite un excès de carbonate d'ammoniaque en faisant bouillir jusqu'à élimination presque complète de l'odeur ammoniacale. On filtre, on lave à l'eau chaude et on continue le dosage comme dans le cas précédent.

Si l'on voulait doser la *potasse totale*, il faudrait attaquer la terre calcinée et finement pulvérisée au mortier d'agathe par de la chaux, et opérer cette analyse par la voie moyenne, en suivant les procédés indiqués pour l'attaque des silicates. Mais ce ne serait plus là à proprement parler l'analyse d'une terre, ce serait l'analyse d'une roche.

§ 3. — DOSAGE DE LA CHAUX DANS LA TERRE.

A. DOSAGE DIRECT DE LA CHAUX TOTALE.

La chaux est un des éléments qui influe le plus sur la nature physique d'une terre et sur sa fertilité. Tantôt elle est si abondante que le sol est formé presque exclusivement de carbonate de chaux; tantôt, au contraire, elle fait défaut d'une manière pour ainsi dire complète, et c'est dans ces derniers cas surtout qu'il y a intérêt à en déterminer la proportion, pour voir si les plantes peuvent trouver cet élément en quantité suffisante pour leurs besoins. En général, lorsqu'une terre contient moins de 1 pour 100 de chaux, les marnages et les chaulages donnent de bons résultats.

Pour déterminer la quantité de chaux existant dans une terre, on peut employer la méthode générale que nous avons indiquée pour l'analyse d'un calcaire, mais il faut au préalable calciner la terre pour éliminer les matières organiques; il faut prélever pour l'attaque par l'acide un échantillon d'autant plus fort que la terre est plus pauvre en chaux; pour les terres fortement ou moyennement calcaires, 1 à 2 grammes de terre sont suffisants, mais lorsque la terre est faiblement calcaire ou que la chaux n'y existe qu'en très minime quantité, il faut opérer, suivant la proportion supposée, sur 5 à 20 grammes de terre. C'est l'intensité de l'effervescence que donne la terre lorsqu'on la traite par un acide qui doit fixer sur la proportion à employer.

B. DOSAGE RAPIDE DU CALCAIRE ACTIF DANS LES TERRES (PROCÉDÉ DE M. DE MONDÉSIR).

On sait que le calcaire, pour agir sur les sols, doit d'abord se dissoudre à l'état de bicarbonate. Cette transformation ne pouvant se faire qu'à la surface des grains dépend évidemment de cette surface et non du poids du calcaire. Or, les procédés

actuels d'analyse donnent le carbonate de chaux en bloc, souvent même le dosage porte sur la chaux totale contenue dans le sol. Il ne peut donc en ressortir aucune donnée satisfaisante sur la proportion du calcaire réellement utile. Un moyen d'arriver à une meilleure évaluation est de faire l'attaque du calcaire à froid, par un acide peu énergique, et de limiter la durée de l'action, de manière à dissoudre le calcaire très disséminé et seulement la surface des grains plus gros. Dans ces conditions, il serait au moins très difficile de doser l'acide carbonique autrement que par sa tension.

Pour montrer clairement comment on produit et on mesure cette tension, M. de Mondésir entre dans quelques explications de principe.

Lorsqu'un vase fermé est rempli partiellement d'eau chargée d'acide carbonique, on sait que ce gaz se diffuse lentement dans l'air qui occupe le surplus de la capacité du vase. On sait aussi que l'agitation accélère beaucoup la diffusion : mais sans que rien ait été précisé sur la rapidité que peut atteindre le phénomène dans des conditions d'agitation faciles à réaliser. On a reconnu qu'après une minute d'agitation l'équilibre de répartition de l'acide carbonique entre l'air et l'eau est atteint pratiquement pourvu que l'eau n'occupe qu'une partie assez faible du vase, de telle sorte que les secousses puissent la bien diviser et la mélanger avec l'air.

Ce fait n'est pas spécial à l'acide carbonique; il existe aussi pour les autres gaz et il peut être utilisé pour préparer beaucoup plus aisément, et mieux qu'on ne le fait d'ordinaire, les dissolutions de gaz et pour étudier un grand nombre de réactions qui s'y rattachent.

C'est ce fait qui, avec l'attaque restreinte du calcaire, forme la base de ce procédé et rend pratique l'appareil dont voici la description : F, flacon d'environ 600 centimètres cubes à tube manométrique en verre. Sur son extrémité est lié une petite poche B, en caoutchouc très flexible. Pour assujettir ce tube, on le fait passer dans une rainure du bouchon C collé au flacon. Enfin R est une baguette de verre qui traverse le bouchon du col du flacon.

Si l'appareil est neuf, il faut commencer par le tarer. La poche B étant pleine d'eau, de telle sorte que le niveau vienne un peu au-dessus du coude du tube, on met dans le flacon une quantité d'eau pure qui devra être toujours la même dans les opérations sur les terres; on peut adopter environ le quart du volume du flacon. On y ajoute 0gr,200 de carbonate de chaux pur précipité. Le flacon étant refermé, on agite pour égaliser la température et la tension de la vapeur d'eau. On prépare une dose d'acide tartrique finement pulvérisé, qui pèse au moins le triple du carbonate. On enlève d'abord l'obturateur R, puis son bouchon, on verse l'acide et on replace le bouchon en l'enfonçant solidement, puis on remet l'obturateur et on note le volume de l'eau dans le tube manométrique.

On agite à plusieurs reprises, pendant quelques secondes chaque fois. Le carbonate disparaît et il suffit alors d'agiter pendant une minute pour obtenir le maximum de la pression. Cette augmentation de pression, rapportée au poids du carbonate, donne la tare de l'appareil.

Les essais sur les terres se font comme le tarage : la terre est introduite comme l'a été le carbonate de chaux et il faut agiter jusqu'à ce qu'elle soit bien délayée avant de mettre l'acide. Après l'introduction de l'acide on agite pendant quinze secondes et on recommence trois autres fois, en prolongeant la dernière reprise

pendant une minute. Le tout dure un quart d'heure; si dans les essais, la température, la pression atmosphérique, le volume de la terre, diffèrent des conditions similaires du tarage, on y pourvoit par des corrections très simples indiquées plus loin, ou mieux par un nouveau tarage lorsque les différences sont très grandes.

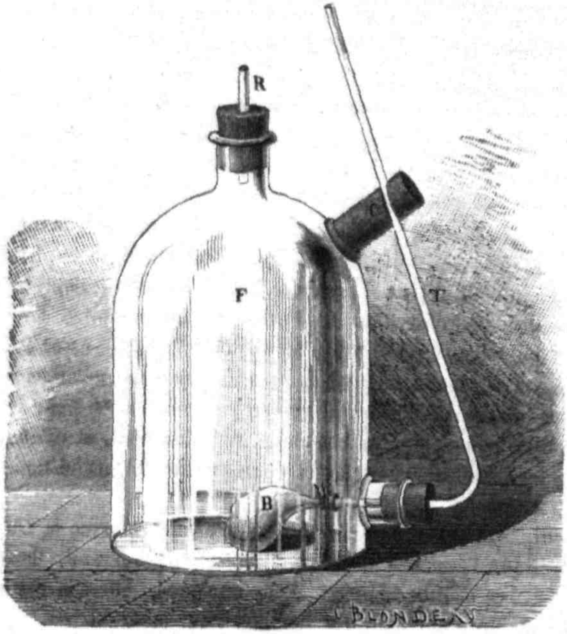


Fig. 17 *bis*.

L'appareil n'est pas destiné à des travaux scientifiques de précision. Sa nature ne le comporte pas. Le but visé est d'obtenir une approximation suffisante avec la plus grande simplicité possible dans l'instrument et dans son emploi. Cependant l'indication est très nette si la terre ne contient pas de calcaire; car on s'en aperçoit dès la première agitation, avant que le flacon ait pu éprouver un changement sensible de température. De même si la terre contient seulement quelques dix-millièmes, on le voit aussi, et le maximum de pression est atteint en deux ou trois minutes. Dans ces cas fort intéressants et bien plus fréquents qu'on ne le pense, les corrections sont tout à fait négligeables, de sorte que la précision de l'appareil augmente à mesure que les résultats à apprécier deviennent plus petits.

Pour donner un exemple en chiffres, supposons une terre contenant $\frac{1}{10\,000}$ de calcaire. On fera l'essai sur 150 grammes de cette terre et l'on verra presque instantanément le niveau monter de $0^m,05$ à $0^m,06$ dans le tube manométrique. On peut évidemment apprécier des proportions encore plus faibles; mais déjà $\frac{1}{10\,000}$ ne représente, pour la couche arable, que 250 kilogrammes à 300 kilogrammes par hectare, et la mesure de quantités aussi faibles dépasse les besoins de la pratique agricole.

L'emploi de cet appareil montre que beaucoup de terres, dans lesquelles on admet l'existence de quantités très notables de calcaire, n'en contiennent pas du tout et que les résultats agricoles dus au carbonate de chaux peuvent être obtenus avec des doses de calcaire bien plus petites que celles indiquées comme nécessaires par les meilleurs auteurs. Mais pour que ces très petites doses suffisent, il faut que le calcaire soit très divisé et bien réparti dans la terre. L'appareil peut servir à doser les carbonates dans les eaux, dans les calcaires, etc.; il peut aussi servir à l'étude des terres acides.

Le flacon à tube manométrique en verre peut être remplacé par un tube de caoutchouc avec un bout de tube de verre, où l'on voit le niveau de l'eau.

Détails de l'appareil et des opérations. — La meilleure dimension du flacon est de 500 à 600 centimètres cubes. Le tube manométrique doit avoir environ 2 millimètres et demi à 3 millimètres de diamètre intérieur si le flacon est petit et ne doit pas dépasser 3 millimètres et demi pour les grands flacons, parce que des diamètres de 4 millimètres et au-dessus permettent à la colonne d'eau de se diviser lorsqu'on renverse le flacon pour le vider. La longueur peut varier de $0^{m}70$ à 1 mètre selon les convenances de l'opérateur.

Pour les poches, les petits ballons de caoutchouc vulcanisé employés dans les jouets d'enfants sont ce qu'on a trouvé de meilleur. On lie leur tubulure sur l'extrémité du tube manométrique qui dépasse le bouchon. Cette ligature faite à sec se resserre dans l'eau et devient très hermétique. Un anneau de caoutchouc un peu épais réussit tout aussi bien.

Lorsqu'une poche a de très petites fuites elle peut néanmoins servir, mais on est obligé souvent d'y remettre de l'eau.

Pour remplir la poche il faut la mettre en place dans l'appareil tout monté. On remplit d'eau le flacon pour aplatir la poche et en expulser l'air, on le ferme avec le bouchon, puis, à l'aide d'un petit entonnoir et d'un fil de cuivre placé dans le tube et dont l'extrémité inférieure descend jusqu'au coude, on remplace l'air du tube par de l'eau. L'opération s'achève en débouchant le flacon, en l'inclinant ou en le secouant après l'avoir vidé en partie. Il est inutile de chercher à faire sortir les dernières traces d'air.

La poche doit avoir une contenance environ double du volume intérieur total du tube manométrique.

En inclinant l'appareil on fait monter le niveau dans le tube et on vérifie qu'il peut aller aisément jusqu'à l'extrémité. A la fin de chaque opération de dosage, avant de prendre la mesure définitive, il est bon de s'assurer par le même moyen que le manomètre fonctionne librement.

On sait que le caoutchouc, avec le temps, perd sa souplesse surtout par l'action du froid et qu'on la lui rend en le frottant avec la main.

Lorsqu'un appareil n'a pas servi depuis longtemps, il convient de vérifier si la poche est en bon état. On peut, à la rigueur, le faire sans démonter, en remplissant graduellement le flacon et comparant le niveau avec celui de l'eau dans le tube manométrique.

Il est bon de ne pas laisser le flacon fermé avec de l'eau dedans et au soleil, certains caoutchoucs s'altèrent rapidement dans ces conditions.

Du reste le remplacement du ballon n'est ni difficile ni coûteux.

Il faut avoir un petit bouchon pour fermer l'extrémité libre du tube manométrique, lorsque dans un dosage l'eau s'élève à 20 ou 25 centimètres de cette extrémité, parce que l'agitation peut alors en projeter au dehors. Cette fermeture est également nécessaire lorsque le flacon doit être renversé pour vidange et lavage.

Si on était obligé d'employer, dans les dosages, de l'eau contenant des carbonates, il faudrait faire la tare de cette eau pour la déduire des résultats qui seraient dus alors en partie à la terre essayée et en partie à l'eau ; mais il est bien préférable de se servir d'eau de pluie.

Pour mesurer l'eau de chaque opération, on se sert d'un flacon qui, rempli jusque dans le col, contienne environ le quart du flacon de l'appareil.

La terre doit être employée telle qu'elle se présente, en brisant seulement les morceaux qui ne pourraient passer dans le goulot du flacon et en ayant soin de rejeter les cailloux capables de casser le verre. On conçoit qu'il faut dans les mélanges d'échantillonnage éviter les actions capables de diviser beaucoup des morceaux de calcaire friable. Cette réserve peut paraître inquiétante pour l'inexactitude de l'échantillonnage, mais on reconnaîtra par expérience qu'en répétant les essais sur diverses portions d'une même prise de terre on obtient des résultats presque toujours concordants, ce qui provient de ce que l'on dose seulement le calcaire très divisé qui lui-même est réparti régulièrement.

Plus la terre est pauvre en calcaire et plus forte doit être la dose de cette terre soumise à l'essai. Avec les flacons de 300 centimètres cubes on peut aller aisément jusqu'à 50 ou même 75 grammes, et avec ceux de 600 centimètres cubes jusqu'à 150 grammes.

L'acide tartrique doit être, en poids, au moins le triple du carbonate réel et de celui auquel correspond la chaux qu'on présume exister dans les humates. Si on craint qu'il n'agisse trop rapidement, on l'enveloppe dans un morceau de papier à filtre qui, placé dans le goulot, y reste jusqu'à ce qu'on le fasse tomber par l'agitation ou en le poussant avec l'obturateur.

Dans le lavage nécessaire entre deux opérations, il est bon de remplir entièrement le flacon afin d'expulser tout l'acide carbonique.

Influence des variations de pression atmosphérique, de température et de volume de terre. — Il n'est pas tout à fait exact que l'élévation de l'eau dans le tube soit proportionnelle à la quantité d'acide carbonique dégagé, mais la différence est absolument négligeable.

En opérant sur une terre, si on se trouvait dans des conditions de pression barométrique, de température et de volume de terre très différentes de celles où a été fait le tarage antérieur, il faudrait refaire un tarage dans ces nouvelles conditions. La terre, dans le tarage, peut être représentée par un poids égal au sien de sable siliceux exempt de calcaire.

Les effets de ces changements de conditions sont à peu près proportionnels à la pression obtenue. Il n'en est pas de même de ceux qui résultent d'un changement de température de l'appareil pendant l'opération ; ces derniers sont presque indépendants de l'acide carbonique dégagé. Ils pourraient donc faire croire à l'existence d'une faible proportion de calcaire lorsqu'il n'y en a pas du tout, ou produire l'effet

inverse, mais rarement, parce que le changement de température de l'appareil pendant l'expérience est presque toujours un échauffement.

Il est donc important que l'eau employée soit à la température ambiante et que l'opérateur évite d'échauffer le flacon avec ses mains ou autrement. Il ne faut pas non plus que le flacon soit mouillé extérieurement.

Avec les précautions les plus faciles l'échauffement ne dépasse pas 1° à 1° $^1/_4$ pour les flacons de 300 centimètres cubes et 0°,50 à 0°,75 pour ceux de 600 centimètres cubes.

Un degré correspond, avec les diamètres de tubes manométriques qu'on a indiqués, à 40 ou 45 millimètres de dénivellation. On peut faire les corrections d'après ces chiffres, l'emploi d'un thermomètre n'est pas nécessaire.

Quant aux variations dont on a parlé en premier lieu et qui, en négligeant les termes de second ordre, peuvent être représentées par des taux pour cent de la dénivellation, voici quelles sont leurs valeurs approximatives :

Pour 1 centimètre de mercure dans la pression barométrique 0,30 $^0/_0$.
Pour 1 degré de température (l'eau occupant un quart du volume du vase) 0,85 $^0/_0$.
Pour 20 grammes de terre dans un flacon de 600 centimètres cubes 1 $^0/_0$.

Ces coefficients varient quelque peu avec la capacité du flacon et le diamètre du tube manométrique. Ils sont calculés au maximum. Le premier est tout à fait négligeable et on réduira à peu de chose l'influence des deux autres en faisant, au début, pour chaque appareil, deux tarages avec 50 ou 75 grammes de terre, l'un à la température de 15° environ et l'autre vers 25°.

On a donné ces coefficients pour fixer les idées sur l'influence des éléments variables et non pour recommander l'emploi usuel de corrections, car les personnes qui se serviront du procédé reconnaîtront bien vite, dans tous les cas ordinaires de la pratique, que les corrections sont inutiles, sauf celle relative au changement de température pendant l'opération. Pour les cas exceptionnels, il vaut beaucoup mieux, comme on l'a déjà dit, refaire un tarage dans les conditions de l'expérience.

Il ne faut pas oublier que l'appareil n'est pas destiné à des travaux scientifiques de précision. La nature ne le comporte pas. Il s'agit d'obtenir une approximation suffisante avec la plus grande simplicité possible dans l'instrument et dans son emploi. C'est pour ce motif qu'on a indiqué la mesure de l'eau avec un flacon et non avec un vase gradué. Le premier mètre venu est suffisant pour prendre les hauteurs des niveaux, et même on peut se dispenser de la dessiccation de la terre en évaluant son humidité selon ce qu'indique son maniement.

Cependant l'exactitude des indications est très grande si la terre ne contient pas de calcaire, car on s'en aperçoit dès la première agitation. De même si elle en contient seulement des dix-millièmes, on le voit aussi et il est inutile de prolonger l'opération au delà de une ou deux minutes. Dans ces cas fort intéressants et bien plus fréquents qu'on ne le pense, il n'y a pas de corrections à faire, de sorte que la précision de l'appareil augmente à mesure que les résultats à apprécier deviennent plus petits.

§ 4. — DOSAGE DE LA MAGNÉSIE.

Il y a souvent intérêt à doser la magnésie dans les sols, car ils entrent dans la constitution des végétaux. La magnésie existe ordinairement dans les terres calcaires en quantité suffisante ; on la trouve abondamment aussi dans les sols formés par la décomposition des roches magnésiennes, comme les micaschistes.

Pour l'analyse on emploie des quantités de terre différentes suivant leur composition et leur origine géologique. 10 grammes suffisent lorsqu'on opère sur une terre calcaire ou magnésienne ; pour d'autres sols on prend 20 grammes. On grille la terre pour carboniser les matières organiques, puis on l'attaque à l'ébullition par une quantité d'acide chlorhydrique telle qu'elle puisse dissoudre le calcaire et qu'il en reste un excès correspondant à 15 ou 20 centimètres cubes d'acide dans la liqueur, puis on évapore le tout à sec en ne chauffant pas au delà de 100° ; on reprend à chaud par de l'eau contenant 10 pour 100 de son volume d'acide chlorhydrique, on lave, on évapore la liqueur à 100 centimètres cubes environ et on y ajoute un excès d'ammoniaque et ensuite de l'oxalate d'ammoniaque jusqu'à cessation de précipité. On laisse reposer pendant 24 heures sans chauffer ; on sépare l'oxalate de chaux, mélangé d'oxyde de fer et d'alumine, en filtrant ; on concentre la liqueur, on l'évapore à sec et on la chauffe jusqu'au rouge sombre pour chasser les sels ammoniacaux. On reprend le résidu par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique et d'eau, on filtre de nouveau ; et on amène le volume à 20 ou 30 centimètres cubes. Puis on sursature par l'ammoniaqne, en ajoutant quelques gouttes d'acide citrique, si c'est nécessaire, et 15 centimètres cubes d'une solution saturée de phosphate d'ammoniaque. La magnésie se précipite à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien ; après 12 heures on recueille sur un filtre, on lave à l'eau ammoniacale, on sèche, on incinère et on pèse en suivant les précautions qui ont été indiquées pour le dosage de l'acide phosphorique. Le pyrophosphate de magnésie obtenu, multiplié par 0,36, donne la quantité de magnésie contenue dans la quantité terre employée.

§ 5. — DOSAGE DE L'AMMONIAQUE DANS UNE TERRE. — PROCÉDÉ DE M. SCHLŒSING.

L'ammoniaque n'existe ordinairement qu'en petite quantité dans le sol, car elle y est incessamment transformée en nitrate, ou absorbée par les végétaux ou partiellement éliminée en vertu de sa tension. Cependant il peut quelquefois être intéressant de doser l'ammoniaque d'une terre. On emploie à cet effet la méthode habituelle de la distillation ; cependant il convient au préalable de séparer l'ammoniaque de la terre, en la faisant entrer en dissolution. La terre ayant des propriétés absorbantes, il est indispensable de détruire celles-ci au moyen d'un acide. Voici comment on opère :

On prend 10 grammes de la terre à essayer et on y dose l'humidité, en la chauffant à 110°, jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de poids ; la quantité d'humidité étant

ontenue, on prend 200 grammes de terre, on humecte d'eau et on y ajoute, par petites portions, de l'acide chlorhydrique, étendu au cinquième, en agitant fréquemment, jusqu'à ce que tout le calcaire soit décomposé; la liqueur doit rester acide à la fin de l'opération, mais sans contenir un excès notable d'acidité. On a mesuré la quantité d'eau et de liqueur acide ajoutée à la terre, on sait de plus combien d'eau contiennent originairement les 200 grammes de terre employée, on ajoute de l'eau de manière que la somme des liquides soit égale à 500 centimètres cubes, on agite, on laisse déposer et on filtre rapidement à l'abri du contact de l'air, c'est-à-dire en couvrant l'entonnoir avec une plaque de verre et en recevant le liquide qui s'écoule dans un flacon à ouverture étroite; on mesure 250 centimètres cubes de ce liquide, représentant 100 grammes de terre d'une humidité connue; on les introduit dans le ballon à doser l'ammoniaque, et on y ajoute 5 grammes de magnésie calcinée; avant de commencer la distillation, on s'assure que la magnésie a saturé complètement tout l'acide du ballon et que la liqueur est alcaline. Si par hasard la liqueur était encore acide, il faudrait ajouter assez de magnésie pour que la réaction soit manifestement alcaline. Puis on distille dans l'appareil à serpentin ascendant, en recueillant l'ammoniaque qui se dégage dans de l'acide sulfurique titré au dixième; on fait le titrage de l'acide avec de l'eau de chaux.

Comme les quantités d'ammoniaque contenues dans les terres sont en général excessivement faibles, il faut s'entourer de grandes précautions pour éviter les erreurs. L'eau distillée qu'on emploie doit être privée, par une ébullition prolongée, des traces d'ammoniaque qu'elle peut contenir et l'acide chlorhydrique doit avoir été distillé en présence d'une trace d'acide sulfurique.

Le traitement de la terre par l'acide chlorhydrique a pour but de détruire les propriétés absorbantes de la terre pour l'ammoniaque et de permettre à cette dernière d'entrer en dissolution.

Si on distillait directement la terre avec la magnésie et l'eau, on risquerait d'un côté de ne pas extraire toute l'ammoniaque, de l'autre de transformer en ammoniaque l'azote des matières organiques.

Quand on a besoin d'une très grande précision, il convient d'opérer un dosage à blanc sur l'acide chlorhydrique et l'eau qu'on a employés, afin de faire la correction s'il y a lieu.

§ 6. — DOSAGE DE L'ACIDE NITRIQUE DANS LA TERRE. — PROCÉDÉ DE M. SCHLŒSING.

Le dosage des nitrates dans la terre présente de l'importance. Les terres sont en général d'autant plus fertiles que la nitrification s'y effectue avec plus d'intensité.

Le procédé de M. Schlœsing est basé sur la transformation du nitrate en bioxyde d'azote, gaz qu'on peut recueillir et mesurer à l'état gazeux ou qu'on peut transformer en acide azotique, qui est alors titré avec une grande exactitude, par un essai alcalimétrique. Voici comment on opère :

On prend 100 grammes de terre, on les introduit dans une allonge cylindrique dont l'extrémité étirée est fermée par une mèche de coton ; on place à la surface de la terre de la mèche de coton humectée, étalée uniformément et destinée à répartir le liquide laveur. L'épuisement se fait en laissant tomber goutte à goutte,

au moyen d'un flacon de Mariotte, sur le coton, une solution de 1 gramme de chlorure de calcium dans 1 litre d'eau distillée; le chlorure de calcium est destiné à empêcher la terre de se tasser, ce qui rendrait le lavage extrêmement long; on laisse ainsi tomber le liquide jusqu'à ce qu'on ait recueilli 500 centimètres cubes. On évapore ce liquide au bain de sable, jusqu'à ce qu'il soit réduit à un volume de 10 à 15 centimètres cubes; puis on transvase dans une petite capsule à fond plat, dans laquelle on achève l'évaporation, en ayant soin de ne pas dépasser la température de 100°.

Pour dissoudre le nitrate on peut encore suivre un procédé plus rapide : on prend 220 grammes de terre qu'on introduit dans un flacon d'un litre et qu'on agite avec 600 centimètres cubes d'eau distillée. Le pouvoir absorbant ne s'exerçant pas à l'égard des nitrates, la totalité de ces sels passera en dissolution. On filtre et on recueille 500 centimètres cubes du liquide qui passe, et qui correspondent à 200 grammes de terre. Ce liquide est évaporé à un petit volume, comme dans le cas précédent.

L'appareil dans lequel se fait la transformation en bioxyde d'azote consiste en un flacon producteur d'acide carbonique par A (fig. 18); ce flacon est relié, au moyen

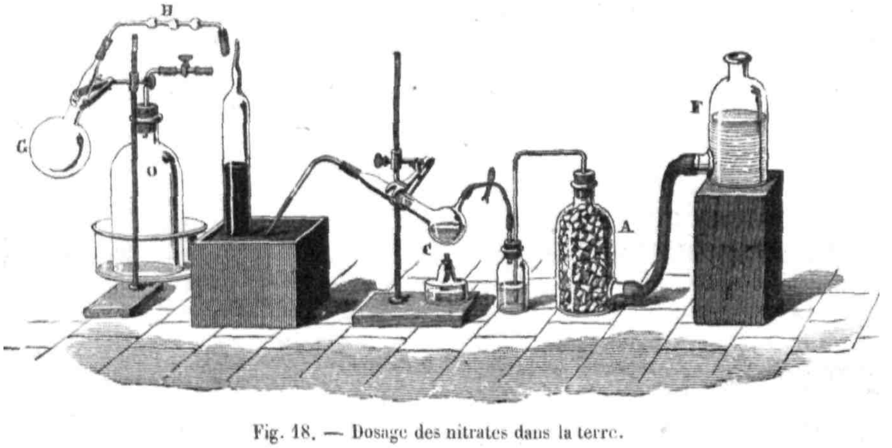


Fig. 18. — Dosage des nitrates dans la terre.

d'un caoutchouc et d'un petit barboteur à eau à la petite cornue tubulée *c*, dans laquelle se produit la réaction et dont le tube abducteur se rend dans la cuve à mercure. Le gaz qui se dégage se rend sous une cloche qui est étirée en pointe fine à sa partie supérieure et qui contient environ 15 centimètres cubes de potasse caustique au tiers. Voici comment on conduit l'opération : dans la petite capsule qui contient la matière desséchée, on verse 3 ou 4 centimètres cubes de protochlorure de fer. Au moyen d'une petite baguette en verre, on dissout, dans le protochlorure, le résidu adhérent, en ayant soin de détacher, par le frottement, toute la matière collée sur les bords de la capsule. A l'aide d'un petit entonnoir, dont la douille est graissée extérieurement, on introduit dans la petite cornue le contenu de la capsule. On rajoute dans celle-ci 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, avec lequel on lave et qu'on introduit également dans la cornue; on répète 3 fois ce

lavage à l'acide chlorhydrique et finalement on lave avec 1 centimètre cube d'eau, qu'on verse par le petit entonnoir, avec beaucoup de précaution, pour que cette eau forme une nappe à la surface du liquide. L'appareil étant disposé sur la cuve à mercure de manière que le tube abducteur plonge à 3 ou 4 millimètres au-dessous du niveau du mercure, on adapte le caoutchouc destiné à amener l'acide carbonique; mais comme il est indispensable que cet acide carbonique soit absolument privé d'air, on a soin de remplir complètement, au préalable, avec l'eau acidulée du flacon F, le flacon A contenant le marbre; l'air se trouve ainsi déplacé presque en totalité par le liquide, et le dégagement considérable d'acide carbonique qui se produit purge complètement l'appareil; alors seulement on adapte la cornue et l'on fait passer le courant bulle à bulle assez rapidement; au bout de 5 minutes environ l'air est complètement chassé; on arrête alors le courant en pinçant le caoutchouc qui amène l'acide carbonique dans la cornue et on place sur le tube abducteur la cloche étirée, remplie de mercure et contenant de la potasse. La communication entre la cornue et le flacon à acide carbonique étant interrompue, on commence à chauffer la cornue au moyen d'une lampe à alcool ayant une petite flamme de 2 centimètres de longueur à peu près. Les premières bulles dégagées doivent être entièrement absorbées par la potasse. C'est là l'indice d'une absence complète de l'air. Lorsque le liquide est amené à l'ébullition, le bioxyde d'azote se dégage; on règle l'ébullition de telle sorte que le dégagement soit régulier et que le liquide de la cornue ne puisse pas, par une ébullition trop tumultueuse, passer sous la cloche; on maintient cette ébullition jusqu'à ce que la plus grande partie du liquide soit distillée et qu'il ne reste plus dans la cornue que 3 ou 4 centimètres cubes de matière. A ce moment on fait dégager quelques bulles d'acide carbonique, à deux ou trois reprises différentes, afin de faire passer sous la cloche les dernières traces de bioxyde d'azote, puis on enlève la cloche de dessus le tube, qu'on sort du mercure pour éviter l'absorption. On laisse pendant quelques minutes le gaz en contact avec la potasse, puis dans un petit ballon étiré G, muni d'un tube à boules H et d'un caoutchouc portant une pince, on fait bouillir 25 ou 30 centimètres cubes d'eau; on laisse l'ébullition se prolonger pendant 5 ou 6 minutes, afin de chasser tout l'air du ballon et, l'ébullition se continuant, on adapte le caoutchouc sur la partie étirée de la cloche; sous le caoutchouc, on brise rapidement la pointe, la vapeur d'eau s'élance dans la cloche et chasse la potasse qui en remplissait la partie capillaire; aussitôt la pointe cassée, on arrête l'ébullition; par le refroidissement du ballon, le bioxyde d'azote passe dans ce dernier. Il faut avoir soin de serrer le caoutchouc avec deux doigts, pour que le transvasement s'opère avec lenteur et, avant que la potasse n'ait atteint la partie de la cloche recouverte par le caoutchouc, on met la pince à la place des doigts; comme il reste dans la cloche un peu de bioxyde d'azote, il faut introduire 5 ou 6 centimètres cubes d'hydrogène pur; ce gaz est de nouveau transvasé avec les mêmes précautions dans le ballon et l'on recommence une deuxième fois ce lavage à l'hydrogène, puis, la pince étant en place, on met le ballon en communication avec un réservoir d'oxygène O; on desserre la pince et on laisse entrer l'oxygène lentement en refroidissant le ballon par l'immersion dans l'eau. Le bioxyde d'azote forme immédiatement, au contact de l'oxygène, des vapeurs rutilantes, mais la transformation en acide nitrique n'est complète qu'au bout de 24 heures. Il faut donc attendre

jusqu'à ce moment pour opérer le titrage, qui se fait en transvasant le contenu du ballon dans un verre à dosage, lavant deux ou trois fois, ajoutant quelques gouttes de teinture de tournesol, et puis, à l'aide d'une burette graduée, assez d'eau de chaux pour faire virer au bleu; on titre l'eau de chaux au moyen de la liqueur décime d'acide sulfurique, et par le rapport des équivalents on calcule l'acide nitrique contenu dans les 500 grammes de terre employée.

On peut modifier ce procédé de manière à le rendre plus rapide en recueillant le bioxyde d'azote dans une cloche graduée remplie de mercure et contenant de la potasse. On mesure le volume du gaz, sa pression, sa température, et on le ramène par le calcul à 0° et à 760 millimètres. Chaque centimètre cube du volume ainsi calculé correspond à $2^{\text{milligr}},45$ d'acide nitrique.

Cette méthode a surtout l'avantage de permettre le dosage en présence des matières organiques, ce qui dans les autres procédés n'est pas possible.

§ 7. — DOSAGE DE L'ACIDE NITRIQUE DANS UNE TERRE. — MÉTHODE DE M. BOUSSINGAULT.

On prend 200 grammes de terre fine; on les place dans un entonnoir bouché par un tampon de coton et on les épuise lentement par de l'eau; lorsqu'on a obtenu environ 300 centimètres cubes de liquide, on arrête le lavage, on évapore dans une capsule d'abord à feu nu, et, vers la fin, à l'étuve; lorsqu'il n'y a plus que 5 ou 6 centimètres cubes de liquide, on transvase dans un tube à essai de 15 cen-

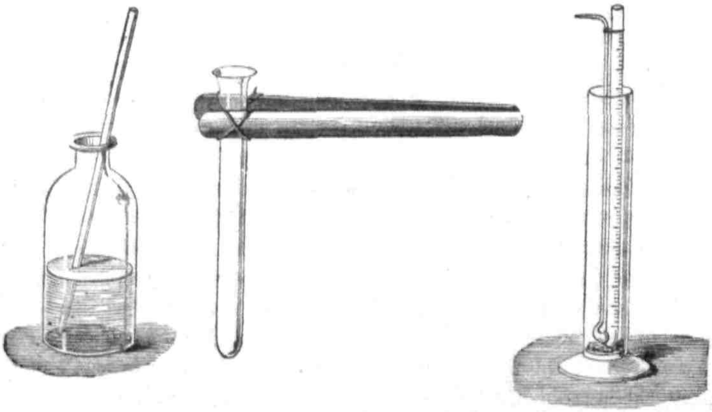


Fig. 19. — Dosage des nitrates (méthode de M. Boussingault).

timètres de longueur (fig. 19) et d'un diamètre d'au moins 2 centimètres, on lave la capsule 2 fois avec de très petites quantités d'eau, qu'on rajoute dans le tube; le liquide est ensuite concentré dans le tube même, qu'on tient au moyen d'une pince en bois sur un bec de gaz ou mieux sur une lampe à alcool, en agitant constamment le liquide pour le promener sur la paroi chauffée; lorsque le liquide est réduit à 2 ou 3 centimètres cubes, on y ajoute, à l'aide d'une burette graduée, quelques

gouttes de liqueur titrée d'indigo et 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, au moyen d'un tube effilé ; on fait bouillir et aussitôt que l'on voit la nuance bleue disparaître, on se hâte d'ajouter quelques gouttes d'indigo, jusqu'à ce que la nuance bleue soit rétablie ; on continue à faire bouillir en maintenant le volume du liquide à peu près constant, par des additions d'acide chlorhydrique ; on regarde après chaque ébullition si la nuance bleue a disparu et aussitôt que cet effet se produit, ou même avant que la nuance vert-bleuâtre ait tout à fait disparu, on rajoute par petites portions de la liqueur d'indigo ; la nuance de la liqueur devient de moins en moins pure, par les produits jaunes qui prennent naissance par la décomposition de l'indigo, la nuance bleue est beaucoup moins nette ; elle est toujours d'un vert-bleuâtre plus ou moins accentué, aussi longtemps que l'indigo se trouve en excès. On continue à ajouter de l'acide chlorhydrique et, après chaque décoloration, de la liqueur d'indigo, jusqu'au moment où, malgré une ébullition prolongée et des additions répétées d'acide chlorhydrique, la nuance reste vert-bleuâtre avec la teinte appelée vert chrome ; lorsque ce point est atteint, on lit le nombre de centimètres cubes employé.

Ce procédé réussit lorsqu'il n'y a que de très petites quantités de matière organique en solution avec le nitrate ; mais quand il y en a beaucoup il faut, pour obtenir un bon résultat, séparer l'acide nitrique par la distillation, avant d'opérer le dosage.

Dans ce but on introduit la solution concentrée qui contient le nitrate, et dont

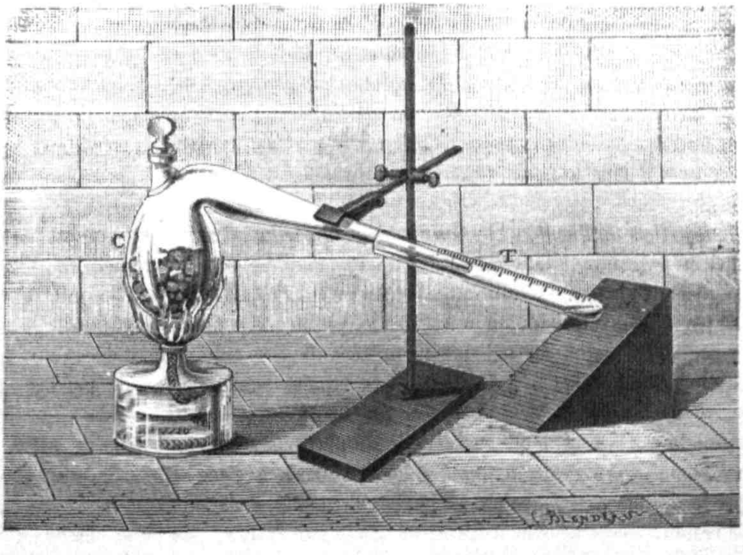


Fig. 20.

le volume ne doit pas dépasser 2 ou 3 centimètres cubes, dans une petite cornue en verre portant une tubulure bouchée à l'émeri (fig. 20). Au fond de cette cornue C on a mis 2 grammes de bioxyde de manganèse en poudre fine, et on a ensuite

rempli la moitié de la capacité de la cornue avec des fragments de verre ; on introduit 1 centimètre cube d'acide sulfurique concentré et on bouche la cornue aussitôt ; on chauffe alors avec une petite lampe à alcool qu'on promène sur tout le pourtour du fond de la cornue ; on reçoit les liquides qui distillent dans un tube à essai entouré de papier mouillé. Lorsque les vapeurs d'acide sulfurique viennent à apparaître, on arrête la distillation, on laisse refroidir et, en enlevant le bouchon en verre, on introduit 2 centimètres cubes d'eau et on distille de nouveau jusqu'à l'apparition des vapeurs d'acide sulfurique. On opère une seconde distillation avec la même quantité d'eau. Ces additions d'eau sont destinées à opérer un lavage qui entraîne tout l'acide nitrique. Le liquide recueilli dans le tube T est saturé par de la potasse et concentré dans le tube même jusqu'au volume de 2 ou 3 centimètres cubes ; on opère alors le dosage au moyen de l'indigo comme précédemment.

Le bioxyde de manganèse doit être bien lavé, et l'acide sulfurique lui-même doit être exempt de toutes traces de composés nitreux.

Titrage de la liqueur d'indigo. — On prépare une solution titrée avec du nitrate de potasse pur et sec, en en dissolvant 1 gramme dans 1 litre d'eau ; chaque centimètre cube de cette solution correspond à 1 milligramme de nitrate de potasse ; lorsqu'on veut opérer sur des liquides contenant une quantité de nitrate un peu plus forte, on prépare une autre liqueur titrée contenant 1 gramme de nitrate dans 100 centimètres cubes ; à chacune de ces liqueurs correspond une solution d'indigo, l'une étant 10 fois plus concentrée que l'autre.

Le titrage se fait exactement comme on vient de le dire, mais en substituant au liquide provenant de la terre 2 centimètres cubes de la liqueur titrée de nitrate ; on sait ainsi combien il faut de volumes de la liqueur d'indigo pour décolorer 2 milligrammes ou, dans le cas de liqueurs plus concentrées, 2 centigrammes de nitrate de potasse ; le rapport des volumes d'indigo employés dans le dosage et dans le titrage donne la quantité d'acide nitrique, exprimée en nitrate de potasse, qui était contenue dans le poids de terre examinée.

Purification de l'indigo. — On prend 50 grammes d'indigo en poudre fine ; on les met en digestion, à la température de 40°, dans un litre d'eau distillée ; au bout de vingt-quatre heures la solution, fortement colorée en brun, est décantée et remplacée par de nouvelle eau, qu'on laisse digérer encore pendant vingt-quatre heures ; cette eau, bien moins colorée que la précédente, est enlevée par décantation : on verse alors sur l'indigo 3/4 de litre d'une liqueur acide formée de parties égales d'eau et d'acide chlorhydrique pur et fumant. On fait bouillir pendant une heure et, après le refroidissement, on recueille la partie non dissoute dans un filtre, sur lequel on la lave à l'eau distillée chaude d'abord, à l'eau froide ensuite, jusqu'à ce que le liquide passe incolore et neutre au papier réactif.

Le résidu, desséché sur le filtre, est traité par l'éther, sous une cloche. L'éther des premiers lavages est fortement coloré en pourpre ; puis à la teinte pourpre succède une teinte bleu-clair, due à l'indigo qui est soluble en minime proportion dans l'éther.

L'éther coloré par les lavages est immédiatement distillé dans un appareil monté à cet effet, puis repassé sur l'indigo. On reconnaît que le lavage est poussé assez

loin, quand l'éther n'est plus que faiblement coloré en une teinte franchement bleue. En opérant ainsi, on peut obtenir, de 50 grammes d'indigo brut, 27 grammes d'indigo sec et purifié, non pas absolument pur; par la combustion, il laisse des cendres formées en grande partie de silice; mais débarrassé de matières solubles, des substances colorantes auxquelles il était mêlé avant le traitement.

Préparation de l'acide sulfo-indigotique. — Sur 5 grammes d'indigo purifié, placés dans un flacon fermant à l'émeri, on verse peu à peu, en agitant, 25 grammes d'acide sulfurique de Nordhausen; on laisse digérer pendant deux ou trois jours dans une étuve dont, durant le jour seulement, on entretient la température à 50 ou 60°. On obtient un produit visqueux d'un bleu intense, soluble dans l'eau, sans laisser de résidu appréciable. C'est avec cet acide que l'on se procure la teinture pour le dosage de l'acide nitrique.

Préparation de la teinture d'indigo. — Pour doser les centigrammes de nitrate de potasse on emploie de la teinture contenant 200 gouttes d'acide sulfo-indigotique pour 100 centimètres d'eau distillée; pour doser les milligrammes, la teinture contient 20 gouttes d'acide sulfo-indigotique pour 100 centimètres cubes d'eau distillée.

Purification de l'acide chlorhydrique. — L'acide chlorhydrique, même pur, des laboratoires, contient certains principes capables de déterminer la destruction de l'indigo (chlore ou produits nitreux); pour les expulser, on fait bouillir l'acide dans un matras jusqu'à ce qu'il ait perdu à peu près le 1/5 de son volume.

§ 8. — DOSAGE DE L'AZOTE DANS UNE TERRE PAR LA CHAUX SODÉE.

L'azote se trouve dans les terres en partie à l'état d'azote organique, sous forme de débris végétaux ou de matière humique; c'est généralement sous cette forme qu'il est le plus abondant; il se trouve en petite quantité à l'état de nitrate ou à l'état d'ammoniaque. Lorsqu'on a affaire à des terres qui ne sont pas exceptionnellement riches en nitrates, on peut employer, pour le dosage de l'azote total, le procédé de la chaux sodée. Mais lorsque les nitrates sont assez abondants, le procédé donne un résultat trop faible; lorsqu'ils ne sont qu'en petite quantité on peut admettre qu'ils sont transformés en ammoniaque. Dans ce cas on opère le dosage sur la terre de la même manière que sur un engrais organique, mais en employant une quantité de terre d'au moins 10 grammes, qu'on mélange intimement avec la chaux sodée en poudre; on recueille l'ammoniaque qui se dégage dans de l'acide sulfurique titré décime: il faut avoir soin de prendre un tube un peu plus long que le tube employé ordinairement.

§ 9. — DOSAGE DE L'AZOTE TOTAL DANS UNE TERRE CONTENANT DES NITRATES.

On peut employer pour ce dosage la méthode de M. Dumas, telle que nous l'avons décrite en parlant du dosage de l'azote en volume, en opérant sur environ 30 grammes

de terre ; on peut encore employer la méthode de M. Schloesing qui consiste également à obtenir l'azote en volume et que nous décrivons ici (fig. 21). L'appareil se compose d'un tube en verre de Bohême, de 12 à 15 millimètres de diamètre intérieur, étiré et légèrement recourbé à l'une de ses extrémités, comme le montre la figure. L'autre bout du tube est ouvert ; on place en A, sur une longueur de

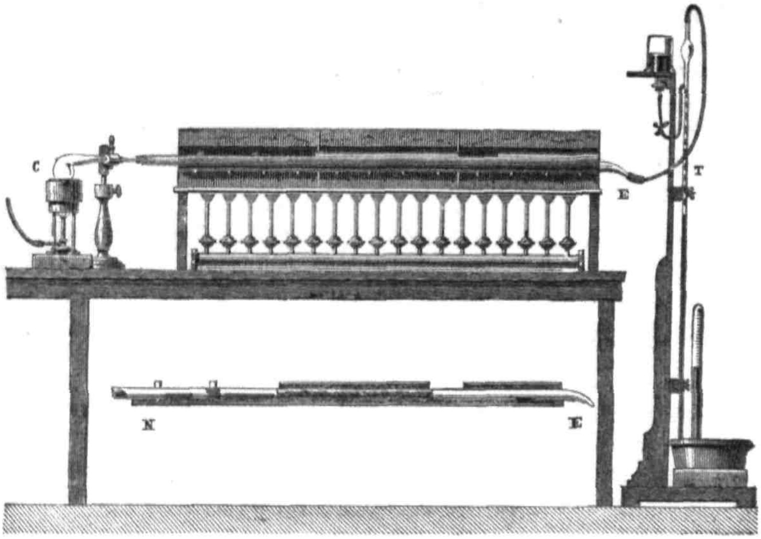


Fig. 21. — Dosage de l'azote total dans une terre.

25 centimètres, une colonne de cuivre réduit, puis en B, sur une longueur de 25 centimètres également, une colonne d'oxyde de cuivre, qui est maintenue au moyen d'un tampon d'amiante ; on place à la suite de l'amiante 30^{r} grammes de terre à analyser, séchée préalablement ; après la terre qui est maintenue entre deux tampons d'amiante, on place une nacelle en platine contenant 5 ou 6 décigrammes de carbonate de plomb pur et sec. Le tube est posé dans une rigole de tôle garnie d'amiante ; son extrémité ouverte porte une petite cornue de 40 centimètres cubes de capacité, contenant du chlorate de potasse préalablement fondu et concassé, et qui est fixée au moyen d'un bon bouchon de caoutchouc au tube à dosage. La rigole est placée sur une grille à gaz, et sous la petite cornue on met un support en tôle et un bec de Bunsen avec une couronne. La partie étirée du tube est reliée, par l'intermédiaire d'un caoutchouc épais, à une trompe à mercure ; l'appareil étant ainsi disposé, par l'écoulement du mercure on extrait l'air contenu dans l'appareil, et en même temps on commence à chauffer, à une température atteignant, mais ne dépassant pas le rouge sombre, la partie du tube qui contient le cuivre. Quand cette température est atteinte, on fait dégager l'oxygène en chauffant la cornue contenant le chlorate de potasse ; cet oxygène chasse devant lui les petites quantités d'air qui restent, et il se fixe lui-même intégralement sur le cuivre réduit. Lorsque le vide est fait, ce qu'on aperçoit par la cessation de dégagement de

bulles et par le bruit sec que fait le mercure en tombant dans la trompe, on arrête l'écoulement et l'on commence à chauffer le carbonate de plomb qui est destiné, en dégageant de l'acide carbonique, à ramener la pression intérieure du tube à la pression atmosphérique et à empêcher ainsi le tube de s'aplatir sous l'influence de la température et du vide. Cette pression étant rétablie, on place sur la petite cuve à mercure, au- dessus du tube à dégagement, une cloche large de 200 centimètres cubes à peu près, contenant 20 centimètres cubes d'une dissolution de potasse au tiers ; on arrête le dégagement d'acide carbonique et on porte au rouge la partie du tube qui contient le cuivre réduit et l'oxyde de cuivre, puis continuant à dégager d'une manière lente et régulière de l'oxygène, on commence à chauffer peu à peu la partie où se trouve la terre; lorsqu'il ne se dégage plus de gaz sous la cloche et que tout le tube a été maintenu au rouge, pendant une demi-heure au moins, on éteint le gaz sous la matière et sous l'oxyde de cuivre et on le baisse sous le cuivre réduit, de manière à ramener celui-ci à la température du rouge sombre qu'il avait à l'origine, puis on recommence à faire marcher la trompe, tout en continuant à faire dégager de l'oxygène ; lorsque le vide est presque obtenu, on dégage de nouveau un peu d'acide carbonique, on arrête le dégagement d'oxygène et on refait le vide d'une manière complète; tout l'azote se trouve ainsi dégagé sous la cloche et il ne se forme, dans ce cas, que des quantités inappréciables de bioxyde d'azote. On porte la cloche sur une terrine pleine d'eau, on laisse écouler le mercure et la solution de potasse et on transvase dans une cloche graduée en dixièmes de centimètre cube le gaz recueilli; on lit le volume qui représente l'azote contenu dans la matière, en suivant les précautions qui ont été indiquées pour le dosage de l'azote total dans les engrais, mais sans effectuer le traitement par le sulfate de fer.

§ 10. — DOSAGE RIGOUREUX DE L'AZOTE DANS LE SOL.

Ce procédé est destiné à saisir les petites différences qui peuvent se produire dans la teneur en azote du sol, sous l'influence de la végétation ou des phénomènes météorologiques. Il est plus spécialement applicable à la détermination de l'apport d'azote que l'atmosphère fait aux récoltes.

1. *Dessiccation de la terre.* — La terre doit être amenée à l'état sec; mais pendant la dessiccation il peut se dégager de petites quantités d'ammoniaque. L'appareil suivant (fig. 22) a été disposé pour permettre de recueillir cette ammoniaque, dont l'azote est à ajouter à celui de la terre.

On place la terre, soit 500 à 700 grammes, dans le ballon B, d'une capacité de près de 1 litre ; ce ballon B plonge dans un bain-marie à niveau constant A, dont l'eau est maintenue à l'ébullition ; le ballon communique avec un réfrigérant R porté sur un support S. L'eau condensée se rend, avec les traces de vapeur ammoniacale, dans le vase V, où se trouve une petite quantité d'acide sulfurique. Le vide est fait dans tout l'appareil par la trompe à eau T. Il est bon de maintenir le vide à la température de 100° pendant 4 ou 5 heures. A ce moment, on détache le ballon B et on prend le poids, puis on introduit la terre dans le tube à dosage et on pèse de nou-

veau le ballon : la différence donne la quantité de terre sèche employée. Quant aux traces d'ammoniaque condensées, on les dose par la méthode de M. Schlœsing.

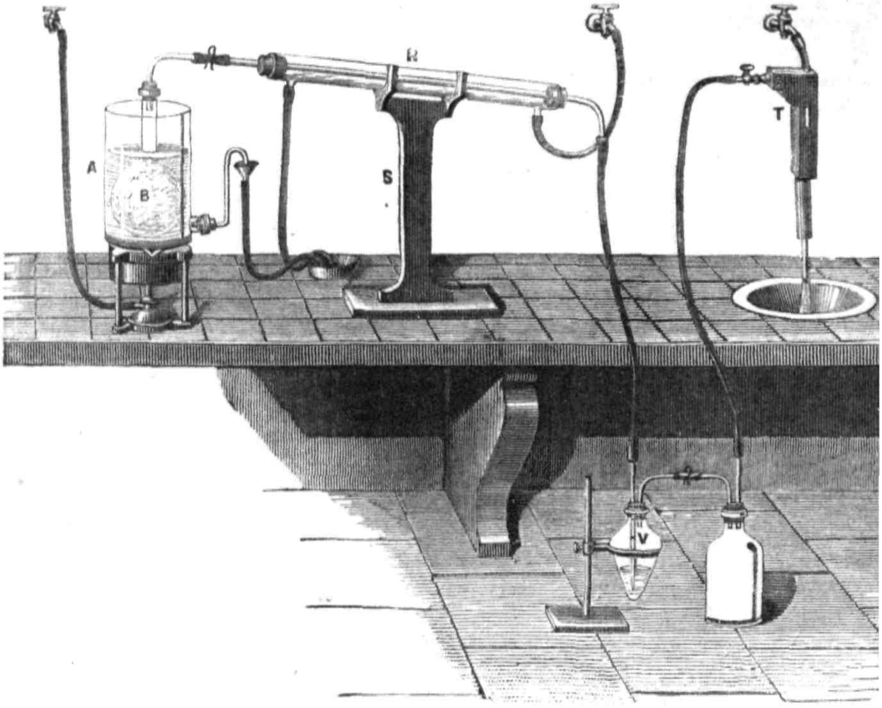
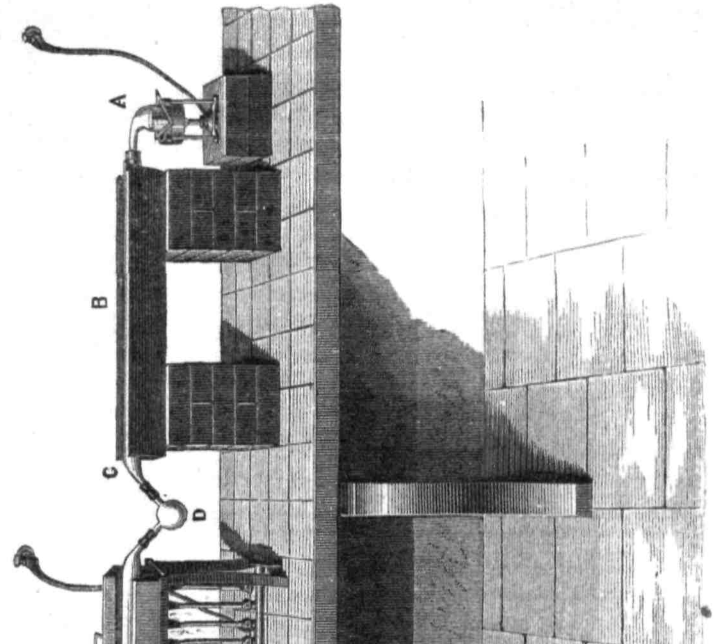


Fig. 22.

2. *Appareil de dosage.* — Le tube à dosage B (fig. 23) est un gros tube en verre vert d'un diamètre intérieur de 22 à 25 millimètres et d'une longueur de $1^m,30$ environ. Ce tube est étiré à l'une de ses extrémités et légèrement recourbé ; on introduit, vers la partie étirée C, un tampon d'amiante, puis de l'oxyde de cuivre sur une longueur de 1 décimètre ; le reste du tube est complètement rempli de terre qu'on maintient à l'autre extrémité par un tampon d'amiante. Ce tube, entouré de clinquant, est placé sur une longue grille à charbon ; il porte un bouchon en caoutchouc avec une cornue ou un ballon A, contenant environ 200 grammes de chlorate de potasse préalablement fondu et pulvérisé. La partie étirée du tube est reliée par un caoutchouc à une petite cornue tubulée D, pareille à celle que M. Schlœsing emploie pour le dosage des nitrates ; l'autre tubulure de cette petite cornue est reliée à un tube en verre de Bohême, placé lui-même dans un tube en cuivre et qui contient de l'oxyde de cuivre sur une longueur d'environ 30 centimètres et du cuivre métallique produit par la réduction de l'oxyde de cuivre, sur une longueur de $0^m,40$ à $0^m,45$, ce tube étant placé sur une grille à gaz E. Après le cuivre métallique on met encore une petite colonne d'oxyde de cuivre.

L'extrémité étirée de ce tube est adaptée à la trompe à mercure à 2 branches F. La branche libre est reliée en G avec un appareil pouvant produire de l'acide car-



bonique au moyen de marbre et d'acide chlorhydrique. Cet appareil contient quelques centimètres cubes d'huile destinée à faire tomber la mousse qui se produit sous

§ 11. — APPLICATION DE LA MÉTHODE KJELDAHL AU DOSAGE DE L'AZOTE ORGANIQUE DES TERRES ARABLES.

MM. E. Aubin et Alla emploient la méthode Kjeldahl au dosage de l'azote organique dans les terres; elle donne des résultats un peu supérieurs à ceux que l'on obtient par l'attaque au moyen de la chaux sodée. En cela elle montre l'infériorité de l'ancien procédé qui ne permet pas une désagrégation et une transformation complète de la matière azotée en produits ammoniacaux, parce que le contact intime de la matière à brûler et du comburant ne peut être réalisé complètement dans le procédé de MM. Will et Warentrapp.

Pour opérer, on introduit dans un ballon de 200 grammes environ 10 grammes de terre fine séparée des cailloux au moyen du tamis à dix fils par centimètre; on ajoute 20 centimètres cubes d'acide sulfurique pur et concentré et $0^{gr},5$ de mercure métallique. On porte à l'ébullition et on maintient le liquide bouillant jusqu'à ce que toute trace de matière organique ait disparu et que la liqueur surnageante se soit éclaircie. Cette opération dure environ trente à soixante minutes. Ensuite on laisse refroidir; puis, dans un verre de 300 centimètres cubes on verse un peu d'eau et l'on fait tomber le contenu du ballon en le délayant au moyen d'une addition d'eau qui, au contact de l'acide sulfurique en excès, élève la température et désagrège la matière plus ou moins compacte selon que la terre renferme plus ou moins de chaux. Par des lavages successifs on entraîne tout le produit de l'attaque dans le verre à précipité que l'on abandonne au repos pendant quelques heures. Alors, il suffit de décanter le liquide dans le ballon de 600 grammes servant de bouilleur à l'appareil Schlœsing et de laver le dépôt en le jetant sur un filtre.

Cette décantation est nécessaire pour séparer les éléments siliceux de diverses grosseurs qui seraient une gêne pour la distillation. Ensuite on ajoute la soude en excès, le sulfure de sodium pour précipiter le mercure et l'on distille pour avoir l'ammoniaque correspondante à la matière azotée contenue dans les 10 grammes de terre analysée.

Le procédé s'applique aussi bien aux terres calcaires qu'aux terres siliceuses ou silico-argileuses.

Les nombreuses analyses comparatives que nous avons faites avec l'ancien procédé et celui que nous publions nous autorisent à proposer ce dernier comme devant donner toute sécurité et toute précision à l'opérateur.

§ 12. — DOSAGE DE L'ACIDE SULFURIQUE DANS UNE TERRE.

Tous les végétaux contiennent du soufre; il faut donc qu'il y en ait dans le sol; il s'y trouve à peu près exclusivement à l'état de sulfate. Là où il manque il est nécessaire d'ajouter des engrais ou amendements qui en contiennent, tels que le plâtre. Il y a lieu d'attacher une certaine importance à la détermination, dans le sol, de cet élément de fertilité; on opère le dosage de l'acide sulfurique de la manière suivante :

25 grammes de terre sont traités à l'ébullition par de l'acide chlorhydrique dilué et parfaitement exempt d'acide sulfurique, de manière que la liqueur soit fortement acide; après une ébullition de 20 minutes, on filtre, on lave à l'eau chaude acidulée et on reçoit la liqueur filtrée dans un ballon; ce liquide filtré est porté à l'ébullition, additionné de 10 centimètres cubes de solution saturée de chlorure de baryum, en s'assurant qu'une nouvelle addition de sel de baryte n'occasionne plus de précipité; on continue l'ébullition encore pendant 2 ou 3 minutes, puis on laisse déposer; on jette sur un petit filtre en papier Berzélius; on lave, on sèche le filtre et on incinère dans un creuset de platine; après l'incinération on imbibe la matière de 2 ou 3 gouttes d'acide azotique et de 2 gouttes d'acide sulfurique; on évapore doucement au bain de sable, on chauffe au rouge pendant quelques minutes et on pèse le sulfate de baryte obtenu. Son poids multiplié par 0,3433 donne la quantité d'acide sulfurique contenu dans les 25 grammes de terre employée.

§ 13. — DOSAGE DES ÉLÉMENTS FERTILISANTS DANS UNE TERRE (MÉTHODE EMPLOYÉE PAR M. AUBIN).

L'analyse chimique des terres arables comprend principalement la détermination des éléments suivants : l'azote, l'acide phosphorique, la chaux, la magnésie et la potasse.

Dosage de l'azote. — L'azote est déterminé sur 20 grammes de terre porphyrisée en employant le procédé de Will et Warentrapp, modifié par M. Péligot. Pour la régularité du dosage, il est utile d'avoir de la chaux sodée sous deux formes : 1° en poudre fine pour être mélangée à la terre; 2° en grains exempts de poussière pour former, en avant et en arrière de la substance à brûler, deux colonnes destinées à achever la combustion des produits volatils et à permettre la libre sortie des gaz.

Dosages de l'acide phosphorique, de la chaux, de la magnésie et de la potasse. — On introduit dans un ballon à fond plat 50 grammes de terre fine passée au tamis de 1 millimètre, puis, après avoir humecté la terre on ajoute de l'acide nitrique par petites portions, jusqu'à décomposition du calcaire et réaction acide. Cette opération doit être faite avec précautions et l'on doit tenir compte de la quantité d'acide nitrique employée. En effet, on peut en déduire la quantité d'oxalate d'ammoniaque qu'il sera nécessaire d'ajouter dans la suite des opérations pour précipiter toute la chaux sans qu'il soit nécessaire de mettre un excès du précipitant. A chaque centimètre cube d'acide nitrique à $D=1,33$, correspond $0^{gr},810$ d'oxalate d'ammoniaque. Lorsque la saturation est obtenue, on ajoute 50 centimètres cubes d'acide nitrique à 36° B., et on porte le ballon au bain de sable à une température voisine de l'ébullition; en général, après 5 ou 6 heures de digestion, toute la matière organique de la terre se trouve détruite et les vapeurs rouges ont disparu. On étend le mélange avec de l'eau bouillante et l'on décante sur un filtre, on lave deux ou trois fois le sable siliceux qui se dépose au fond du ballon et l'on termine le lavage sur le filtre. La liqueur est amenée au volume de 250 cen-

timètres cubes après refroidissement. 100 centimètres cubes de cette liqueur représentent le produit de l'attaque de 20 grammes de terre; on les prélève et on les transvase dans une capsule de porcelaine à fond plat pour être évaporés au bain de sable jusqu'à siccité. On pousse la calcination assez loin pour volatiliser l'excès de l'acide nitrique. On reprend la masse par de l'eau chaude légèrement ammoniacale et l'on filtre pour séparer la silice, l'acide phosphorique, l'alumine et le fer des nitrates de chaux, de magnésie, de potasse et de soude. La liqueur filtrée est recueillie dans un ballon pour être traitée comme il est dit plus loin. Le filtre contenant les produits insolubles est détaché de l'entonnoir, déposé dans la capsule de porcelaine et arrosé d'acide nitrique. On fait digérer les substances insolubles, à une douce chaleur, au bain de sable, pour dissoudre les phosphates de fer et d'alumine et l'on filtre au-dessus d'un vase de Bohême qui reçoit ainsi l'acide phosphorique accompagné de l'alumine et du fer, mais totalement exempt de silice. On concentre la liqueur au bain de sable jusqu'à 10 centimètres cubes environ et l'on ajoute 40 à 50 centimètres cubes d'une liqueur molybdique préparée d'après la formule suivante :

Acide molybdique.	1 partie
Ammoniaque à D=0,95.	4 —
Acide nitrique à D=1,20.	15 —

Cette liqueur est suffisamment concentrée pour précipiter $\frac{5}{1000}$ d'acide phosphorique dans une terre. Elle donne naissance à un précipité de phosphomolybdate d'ammoniaque contenant 4,38 pour 100 d'acide phosphorique. Après repos et éclaircissement de la liqueur, on décante sur un double filtre dont chaque partie se fait équilibre sur les plateaux de la balance. On recueille tout le précipité sur le filtre, on le lave et on le sèche à 90° de température. Son poids multiplié par 0,219 donne le taux pour 100 d'acide phosphorique dans la terre.

La liqueur filtrée provenant du lavage de la capsule de porcelaine et contenant les nitrates de chaux, de magnésie, de potasse et de soude est portée à l'ébullition après avoir été acidifiée par l'acide acétique. On y ajoute une quantité suffisante d'oxalate d'ammoniaque pour précipiter toute la chaux. Cette opération doit être faite sur des liqueurs suffisamment diluées pour que le lavage de l'oxalate de chaux puisse se faire sans difficulté. Voici les volumes sur lesquels il convient d'opérer :

100 à 200 cent. c.	lorsque	la terre	contient de	0 à 5 p. 100	de calcaire
200 à 300	—	—	—	5 à 20 p. 100	—
300 à 500	—	—	—	20 à 50 p. 100	—

Lorsqu'on analyse des terres très calcaires, le dosage de la chaux peut être embarrassant. Il est préférable d'opérer sur une partie aliquote de la liqueur pour doser exactement la chaux, ce qui ne dispense pas de précipiter toute cette base dans le reste de la liqueur et de réunir les eaux de filtration des deux précipitations pour les évaporer et continuer l'analyse par la détermination de la magnésie. L'évaporation de la liqueur est poussée jusqu'à siccité dans une capsule de porcelaine. On recouvre d'un entonnoir et l'on détruit les sels ammoniacaux par l'eau

régale; puis on transvase dans une capsule de platine et l'on évapore à sec. On se trouve alors en présence de la magnésie, de la potasse et de la soude à l'état de nitrates. Ceux-ci sont transformés en carbonates au moyen de l'acide oxalique, puis calcinés au rouge. En reprenant par un peu d'eau bouillante et filtrant, on sépare la magnésie caustique des carbonates de potasse et de soude. Ces derniers sont évaporés en présence d'un excès d'acide perchlorique dans une petite capsule de porcelaine tarée. On procède à la séparation du perchlorate de potasse; puis après avoir fait retomber dans la capsule le perchlorate de potasse entraîné sur le filtre, on évapore à sec et l'on pèse. Le poids de perchlorate de potasse obtenu multiplié par 1,69 donne le taux pour 100 de potasse contenue dans la terre.

Le dosage de la soude s'opère en évaporant l'alcool de lavage, ajoutant un excès d'acide sulfurique pour transformer les perchlorates en sulfates, concentrant et calcinant au rouge vif. Le poids obtenu doit être diminué du poids du sulfate de potasse correspondant au poids des traces de perchlorate de potasse se trouvant dans la solution alcoolique. A cet effet, la solubilité du perchlorate de potasse a été déterminée et voici quelques chiffres :

100	cent. c.	d'alcool à	96°	dissolvent	$0^{gr},026$	de perchlorate	de potasse.
100	—	—	94°	—	$0^{gr},043$	—	—
100	—	—	92°	—	$0^{gr},050$	—	—

Le poids du sulfate de soude obtenu, multiplié par 2,183 donne le taux pour 100 de soude dans la terre.

Dosage de la silice, de l'alumine, du sesquioxyde de fer, etc. — Ces substances sont déterminées en opérant sur une autre portion de la liqueur provenant de l'attaque de la terre par l'acide nitrique. A cet effet, on suit pour leurs dosages la méthode dite de la voie moyenne instituée par H. Sainte-Claire Deville.

Dosage de la potasse assimilable. — Nous considérons comme potasse assimilable, cet alcali à l'état de combinaison soluble dans la terre par affinité capillaire. Pour le doser, on décompose les carbonates par l'acide nitrique jusqu'à réaction acide, on lave à l'eau et on opère sur ce liquide comme on a fait précédemment avec le liquide résultant de l'attaque à chaud par l'acide nitrique.

§ 14. — ANALYSE DES TERRES. — MÉTHODE SUIVIE PAR MM. RISLER ET COLOMB PRADEL.

Dans un important travail sur l'analyse des terres, MM. Risler et Colomb Pradel ont employé des procédés que nous croyons devoir rappeler ici en insistant sur l'utilité de méthodes uniformes. Afin que les résultats soient comparables, il est à conseiller de suivre la marche indiquée par eux pour le choix des échantillons, la dissémination de la terre fine, la correction des chiffres donnés par l'analyse au moyen d'un coefficient proportionnel à la terre fine et à l'énergie de l'attaque de cette terre fine.

Choix de l'échantillon de terre. — Pour connaître la quantité d'azote, d'acide phosphorique, etc., qui sont à la disposition des récoltes, il faudrait déterminer exactement celles qui se trouvent dans toute l'épaisseur de terre où puisent leurs racines. Mais la profondeur des racines n'est pas la même pour toutes les plantes et de plus elle varie suivant la nature plus ou moins compacte du sous-sol. Pour des plantes à racines profondes, par exemple pour la luzerne, il importe de connaître le sous-sol; pour les céréales, on peut se borner à l'étude de la couche supérieure, ce qu'on appelle la couche arable, celle que retournent les labours ordinaires. Quand les analyses ne sont accompagnées d'aucune indication spéciale, c'est de cette couche arable qu'on entend parler.

Il faudrait toujours faire connaître la profondeur que l'on admet pour cette couche. La composition chimique de la terre varie avec la profondeur; par exemple les quantités d'azote décroissent, en général, quand cette profondeur augmente. Si l'échantillon représente une couche de 30 centimètres d'épaisseur, il doit donc contenir une moyenne d'azote plus faible que s'il ne représente qu'une couche de 20 centimètres.

De plus, pour que l'échantillon représente bien une couche de 30 centimètres d'épaisseur, il ne faut pas prendre plus de terre à la surface qu'à cette profondeur, ni plus de terre à 30 centimètres qu'à la surface; il faut en prendre également dans toute la couche considérée. Pour cela, le meilleur moyen est de creuser avec une bêche un trou carré de 30 centimètres, de bien mélanger toute la terre qu'on en aura sortie et de prendre l'échantillon dans ce mélange, ou bien de laisser cette première terre de côté, et, après avoir vidé le trou, de couper tout autour des tranches qui seront également épaisses sur toute la profondeur de 30 centimètres.

Proportion de terre fine. — L'action des dissolvants énergiques employés dans le laboratoire, comme celle des dissolvants plus faibles qui se trouvent dans la couche arable de nos champs, et l'on pourrait ajouter comme celle des racines elles-mêmes, est d'autant plus grande pour un certain poids de terre que cette terre est divisée en particules plus petites et que l'ensemble de ces particules offre ainsi à cette action une surface plus grande. De plus, c'est principalement dans la terre fine que réside le pouvoir absorbant du sol pour l'ammoniaque, la potasse, etc. On aura donc des dosages plus ou moins élevés, suivant qu'on fera porter l'analyse sur une matière plus ou moins fine, et on peut considérer cette séparation de la partie fine et de la partie grossière du sol comme un des points fondamentaux de l'analyse chimique des terres.

La partie fine s'obtient au moyen du tamisage et, pour avoir des résultats concordants, le tamis employé doit être toujours le même. M. P. de Gasparin emploie, pour séparer la terre fine du gros sable et des pierres un tamis métallique à mailles carrées, contenant dix fils de laiton par centimètre, en sorte que les particules de terre qui traversent ce tamis ne peuvent pas avoir un diamètre de plus de 7 dixièmes de millimètres. Il a démontré que pour une terre de la vallée de la Moselle, près de Roville, dont 48,50 pour 100 restaient sur le tamis, les surfaces de ce lot pierreux étaient à celles de la terre fine comme 97 est à 17,44 et que, par conséquent, on ne négligeait que cinq millièmes des éléments assimilables, si au lieu de traiter tout l'ensemble de la terre par les dissolvants on n'analysait que la terre

fine. Il est rare que le tamis à dix fils par centimètre donne aussi peu de terre fine qu'avec cette terre de Roville ; c'est un des cas les plus défavorables que l'on puisse rencontrer ; on peut donc sans inconvénient se borner à analyser la terre fine.

Lorsqu'on l'a entièrement séparée par le tamisage à sec, on a le gros sable et les pierres qui retiennent encore par adhérence à leur surface un peu de cette terre fine ; on achève la séparation par lévigation, en portant le tamis sous un filet d'eau et en remuant la masse avec la main ; on sépare ainsi le reste de la terre fine et on met de côté le gros sable et les pierres lavées.

Après avoir obtenu la terre fine au moyen du tamisage, M. de Gasparin porphyrise l'échantillon jusqu'à ce qu'il passe au tamis de soie. Il semble que cette porphyrisation exagère inutilement les surfaces offertes aux dissolvants et, par conséquent les chiffres que l'analyse donnera pour les éléments dissous.

M. Risler emploie, comme M. de Gasparin, le tamis de dix fils par centimètre, mais au lieu de porphyriser la partie fine, on la prend telle quelle. Les analyses effectuées sur des échantillons non porphyrisés doivent donner pour des terres de la même richesse en potasse, acide phosphorique, des chiffres relativement plus faibles que ceux de M. de Gasparin.

Pour se rendre compte de l'influence du tamisage, on a employé pour deux terres différentes, successivement des tamis à mailles de un quart de millimètre, 1 millimètre et 2 millimètres. Dans 1000 grammes de terre on a dosé :

	TERRE PASSÉE AU TAMIS		
	DE $^1/_4$ DE MILLIM.	DE 1 MILLIM.	DE 2 MILLIM.
	grammes	grammes	grammes
Terre n° 1.			
Acide phosphorique	0,612	0,590	0,576
Potasse soluble à l'acide nitrique	2,210	1,632	1,536
Carbonate de chaux	4,420	5,000	5,210
Azote total	1,510	1,104	0,876
Terre n° 2.			
Acide phosphorique	0,520	0,460	0,410
Potasse soluble à l'acide nitrique	1,840	1,428	1,418
Carbonate de chaux	6,890	7,250	7,550
Azote total	1,431	0,971	0,768

Ainsi donc, pour une différence relativement faible dans le tamisage, on a des écarts très sensibles dans les dosages. De plus ces écarts ne sont pas toujours de même sens ; en effet, l'augmentation a eu lieu en sens inverse pour le carbonate de chaux qui se trouve en plus forte proportion dans les tamisages grossiers. Mais ce fait n'était qu'accidentel, le carbonate de chaux provenait d'un marnage.

Correction à faire aux chiffres donnés par l'analyse de la terre fine pour déterminer la richesse réelle de la couche arable.

Lorsqu'on analyse la terre fine, on obtient des chiffres qui représentent des centièmes ou des millièmes du poids de cette terre fine.

Supposons que l'on ait trouvé pour les terres fines de deux champs la même composition chimique, mais que dans le premier de ces champs toute la couche arable se compose de terre fine et que, dans le deuxième, il n'y en ait que 50 pour 100. Évidemment sur la même profondeur, le deuxième champ pourra être considéré comme moins riche que l'autre. On ne peut donc pas juger de la richesse d'un champ, si l'on ne connaît que la composition de sa partie fine; il faut encore être renseigné sur la proportion de cette terre fine dans la masse totale de la couche arable. Les chimistes devraient toujours indiquer les deux ; on pourrait alors réduire leurs chiffres proportionnellement à la quantité de pierres et de gros sable que contient la couche arable, ou calculer combien cela fait de kilogrammes de potasse, acide phosphorique, azote, par hectare.

Nous préférons le premier procédé. Si, par exemple, les terres fines des deux champs contenaient 0,8 pour 1000 d'acide phosphorique, 1,4 pour 1000 d'azote et 2,6 pour 1000 de potasse, on donnerait ces chiffres tels quels pour le premier champ, et il faudrait les réduire de moitié pour le deuxième.

Dans le deuxième procédé, il faut admettre que la couche arable a une certaine profondeur et un certain poids par mètre cube de volume apparent. Si l'on prend 30 centimètres de profondeur et 1,333 kilogrammes est le poids moyen du mètre cube de terre, cette couche pèse 4 millions de kilogrammes par hectare et, par suite, nous aurons pour les deux champs dont nous venons de parler :

Pour le n° 1 — kilogrammes	Pour le n° 2 — kilogrammes	
3.200	1.600	d'acide phosphorique.
5.600	2.800	d'azote.
10.400	5.200	de potasse.

Mais on peut objecter à cette manière de formuler la richesse d'un hectare de terre, que la profondeur à laquelle pénètrent les racines varie avec les diverses récoltes et avec la compacité plus ou moins grande du sous-sol. Au lieu d'introduire dans le calcul des facteurs si variables et d'arriver ainsi à des chiffres plus ou moins faux, il vaut mieux s'en tenir à ceux que l'analyse chimique a donnés pour la terre fine et les rapporter à la masse totale de la couche arable, en les corrigeant par un coefficient qui représente la proportion de terre fine que cette couche arable renferme.

Voici un exemple pris dans l'analyse d'une terre de craie de Champagne. La craie est fendillée jusqu'à de grandes profondeurs; plus on se rapproche de la surface, plus les fentes sont voisines et s'entrecroisent, en sorte qu'elles divisent la roche en cubes irréguliers qui deviennent de plus en plus petits, mais qui sont souvent

assez gros dans la couche arable pour que plus de la moitié ne traverse pas le tamis de dix fils par centimètre. L'échantillon A n'a fourni que 55,05 de terre fine et l'échantillon B que 27,94 pour 100. L'analyse chimique a donné pour 1000 de terre fine :

	A	B
Acide phosphorique.	1gr,678	1gr,436
Potasse.	2 ,516	2 ,244
Azote total.	1 ,780	1 ,120

Voilà deux terres qui paraissent abondamment pourvues de tout, et cependant, la première ne donne de bonnes récoltes qu'à la condition d'y employer des phosphates et surtout des sels de potasse. La deuxième est très peu fertile : il lui faut à la fois de l'azote, de l'acide phosphorique et de la potasse.

Ces faits s'expliquent aisément si, au lieu de considérer la composition chimique de la terre fine comme celle de l'ensemble de la couche arable, on la réduit à sa valeur exacte, en multipliant les chiffres trouvés par 0,55 pour la terre A et par 0,28 pour la terre B Nous trouvons alors comme expression réelle de la richesse de ces deux terres :

	A	B
Acide phosphorique.	0gr,889	0gr,402
Potasse.	1 ,335	0 ,628
Azote total.	0 ,945	0 ,401

Les coefficients employés pour cette réduction sont d'autant plus forts que le tamis employé pour obtenir la terre fine a des mailles plus petites et comme d'un autre côté, les dosages sont d'autant plus élevés que la terre est plus fine, cette correction a le grand mérite de rendre plus comparables les résultats des chimistes qui se servent de tamis de divers numéros.

Il est bon de donner à la fois dans les tableaux d'analyses, les résultats de l'analyse physique des terres, ceux de l'analyse chimique de la terre fine, et ces derniers corrigés d'après les premiers, mais en exceptant les terres qui contiennent moins de 10 pour 100 de gros sable, car dans ces limites le gros sable augmente la perméabilité des terres fortes et est plus utile que nuisible.

Méthode d'analyse. — On pèse 50 grammes de terre, passée au tamis de 1 millimètre, que l'on place dans une capsule de porcelaine ; après avoir humecté la terre avec de l'eau, on verse goutte à goutte de l'acide nitrique, en agitant, jusqu'à décomposition complète des carbonates, puis on ajoute 50 centimètres cubes d'acide azotique à 36° B. Le contenu de la capsule est soumis à l'ébullition et évaporé au bain de sable jusqu'à consistance pâteuse ; ce chauffage doit durer environ cinq heures, on reprend par l'eau bouillante, on filtre et on amène le volume du liquide à 250 centimètres cubes.

Quant aux procédés de dosage, MM. Risler et Colomb-Pradel n'insistent pas sur les uns plutôt que sur les autres. On peut employer, soit ceux qui sont décrits à la page 165, d'après M. Aubin, soit ceux que M. P. de Gasparin a décrits dans son traité de la détermination des terres arables dans le laboratoire.

Acide phosphorique. — Le filtre sur lequel on a rassemblé le phosphate de fer est placé dans la capsule qui a servie à la précipitation par l'ammoniaque, on ajoute de l'acide azotique et on laisse digérer au bain de sable jusqu'à dissolution complète du phosphate, on filtre, on lave. Le liquide filtré évaporé à 20 centimètres cubes, dans un petit verre de Bohême, est additionné à froid de 50 centimètres cubes de nitro-molybdate d'ammoniaque, on laisse déposer pendant douze heures et on termine le dosage, comme précédemment en pesant le phospho-molybdate d'ammoniaque sur un double filtre taré.

Chaux. — On ajoute de l'ammoniaque, au liquide qui renferme cette base, puis de l'oxalate d'ammoniaque pour précipiter la chaux, que l'on recueille comme habituellement au bout de douze heures. Le liquide filtré, est traité par l'eau régale, pour détruire les sels ammoniacaux, on évapore à sec, dans une petite capsule, on ajoute de l'acide nitrique, on évapore à sec, on reprend par l'eau, on ajoute du carbonate de baryte pur, en pâte, on filtre, on évapore à sec.

Magnésie. — On place dans la capsule un mélange d'acide oxalique et d'acide tartrique (20 p. d'acide oxalique et 1 p. d'acide tartrique) on calcine, jusqu'à ce que les cendres soient bien blanches, on reprend par l'eau chaude, on filtre, la magnésie, reste sur le filtre, on incinère et on pèse.

Potasse. — La liqueur filtrée après le traitement par le mélange d'acide oxalique et d'acide tartrique renferme la potasse à l'état de carbonate, on ajoute de l'acide perchlorique, on évapore de nouveau à sec et on termine le dosage de la potasse à l'état de perchlorate.

Au lieu d'attaquer, comme le fait M. P. de Gasparin, la terre fine par l'eau régale, ils ont employé seulement l'acide nitrique à la température de 120° pendant environ cinq heures.

Afin de pouvoir comparer leurs chiffres avec ceux de M. P. de Gasparin, ils ont traité deux terres de diverses natures successivement : 1° d'après la méthode de M. de Gasparin qui porphyrise dans un mortier d'agate la terre fine, obtenue par le tamis de dix fils au centimètre et l'attaque ensuite par l'eau régale; 2° en l'attaquant par l'eau régale sans la porphyriser; 3° en l'attaquant par l'acide nitrique sans la porphyriser, procédé auquel ils se sont arrêtés.

Voici les résultats comparatifs pour la potasse dosée dans 1 kilogramme de terre fine :

	I Porphyrisée et attaquée par l'eau régale	II Non porphyrisée et attaquée par l'eau régale.	III Non porphyrisée et attaquée par l'acide nitrique.
Argile glaciaire. . . .	1gr,377	0gr,986	0gr,833
Limon des plateaux .	2 ,210	2 ,040	1 ,581

Il vaudrait mieux, au lieu d'attaquer les terres par des acides plus énergiques que ceux qui agissent dans la nature, se borner, comme le propose M. Schlœsing, à doser la potasse qui s'y trouve retenue à la surface de leurs particules en vertu de

leur pouvoir absorbant. En procédant ainsi, on resterait au-dessous de ce que peuvent faire les plantes; cependant il est probable qu'on s'en éloignerait beaucoup moins qu'avec les méthodes d'attaques par les acides forts.

Pour fournir une comparaison on a dosé pour un certain nombre de terre, à la fois la potasse assimilable et la potasse attaquable par l'acide nitrique.

Voici les résultats obtenus :

		POTASSE ATTAQUABLE A L'ACIDE NITRIQUE p. 1000	POTASSE ASSIMILABLE (Proc. *Schlœsing*) p. 1000
Terre de Brie, après défrichement de luzerne	Sol	1,077	0,361
	Sous-sol	1,327	0,465
Limon des plateaux de la Beauce, luzerne défrichée	Sol (0m à 0m,20)	1,587	1,360
	Sous-sol (0m,40 à 0m,60)	2,275	1,121
	Sous-sol (0m,60 à 1m)	1,651	0,977
Argile glaciaire du Calèves (Suisse)		0,870	0,469
— —	champ amélioré	1,354	0,520
Terre crayeuse d'une sapinière (Marne)		0,326	0,309
— ferme d'Alger (Marne)		0,675	0,604
Terre crayeuse améliorée		1,115	1,036

Acide sulfurique. — On néglige trop souvent le dosage de l'acide sulfurique dans les terres. Cependant toutes les plantes contiennent du soufre et, par conséquent, elles doivent en trouver dans la terre pour arriver à un développement normal. La quantité d'acide sulfurique, comme on pourra le voir par ce tableau, peut varier de 7,8 pour 1000 à 0.

	Acide sulfurique pour 1000.
Pâturage d'Osmanville, conquis sur la mer	7,820
Pâturage maigre, près d'Isigny	2,418
Terre du Lauraguais	0,583
Terres crayeuses de Champagne	0,001 à 0,008
Terre de Montigny, près Trappes	Faibles traces.
Limon de la Touraine	—

Azote total. — On effectue le dosage de l'azote, sur 10 grammes ou 5 grammes de terre, suivant sa richesse présumée en azote; par la méthode nouvelle de Kjeldahl ou par le procédé à la chaux sodée.

En donnant le nom de terre fertile à une terre dans laquelle on peut obtenir des récoltes rémunératrices en appliquant le principe de la restitution, ou plutôt en donnant d'avance au sol, soit sous forme de fumier, soit sous forme d'engrais chimique, les quantités d'acide phosphorique, de potasse et la moitié de la quantité d'azote que devront contenir les récoltes, MM. Risler et L. Pradel adoptent comme limite de la quantité de potasse attaquable par l'acide nitrique, d'acide phosphorique et d'azote nécessaires pour constituer une terre fertile la quantité de 1 pour 1000 en tenant compte bien entendu de la proportion de terre fine dans la couche

arable, c'est-à-dire en rapportant les résultats de l'analyse non pas à 1000 de terre fine, mais à l'ensemble des matériaux constituant le sol. Cette limite sera donc la même pour la potasse, l'acide phosphorique et l'azote total, et nous croyons que cette uniformité offre un certain avantage pratique en permettant aux agriculteurs de retenir plus facilement ces chiffres. M. Joulie indique pour l'azote un dosage de 1 pour 1000, pour l'acide phosphorique, 1 pour 1000 et même 2 pour 1000, pour la potasse 2 $^1/_2$ pour 1000. M. de Gasparin considère comme très riches les terres qui renferment 2 millièmes d'acide phosphorique, pour lui les terres sont riches quand elles contiennent de 1 à 2 millièmes d'acide phosphorique ; les terres sont moyennement riches de $^1/_2$ à 1 millième, il admet que la potasse est suffisante dans la proportion de 1 $^1/_4$ pour 1000.

En parcourant les tableaux d'analyses que donnent les divers auteurs on voit que le plus grand nombre des terres qui ont servi à fixer cette limite renferment 50 pour 100 de gros sable. En appliquant la correction dont nous avons parlé on trouve environ 1 pour 1000 comme limite nécessaire, ce qui concorde avec les chiffres adoptés par M. Risler.

§ 15. — NOUVELLE MÉTHODE D'ANALYSE CHIMIQUE DES TERRES ARABLES DE MM. E. AUBIN ET L. ALLA.

L'analyse chimique des terres arables est l'objet de vives critiques qui sont malheureusement justifiées par les résultats très divers obtenus, pour les mêmes échantillons, dans les laboratoires de chimie agricole.

Évidemment ces divergences ne sont dues qu'à des méthodes mal définies. Nous pouvons dire que l'action des dissolvants dont on se sert : acide nitrique, eau régale, n'est dépendante d'aucune règle scientifique, justifiant l'emploi de ceux-ci, quant à leur quantité, à leur concentration, à la température à laquelle on les fait agir et à la durée de leur action ; et que les conditions dans lesquelles doit se faire l'action de ces acides dépend essentiellement de la composition physico-chimique des terres.

En effet, si nous considérons que les terres arables sont formées :

1° De débris de roches siliceuses ;

2° D'argile proprement dite ;

3° De calcaire ;

4° De matière organique plus ou moins décomposée représentant les résidus des végétations antérieures ; et que ces éléments se trouvent réunis dans des proportions variables, il est difficile d'admettre que les acides que nous avons cités plus haut, puissent les attaquer d'une façon uniforme dans une unité de temps déterminée. Ainsi une terre renfermant peu d'argile et beaucoup d'humus exigera pour la destruction complète de ce dernier beaucoup plus de temps qu'il n'en faudra pour détruire l'humus d'une terre relativement pauvre en cet élément ; la décomposition de l'argile se fera aussi proportionnellement au temps d'attaque ; dans la première, l'argile, à un taux très faible, sera rapidement décomposée, dans l'autre le taux plus élevé d'argile nécessitera une action prolongée.

De même les éléments siliceux seront plus ou moins décomposés, selon que l'attaque de l'humus et de l'argile aura demandé plus ou moins de temps.

A priori, le mode d'attaque des terres par les acides nitrique et chlorhydrique ne peut donner que des chiffres variables entre plusieurs laboratoires. Et cependant c'est sur ces chiffres que des agronomes éminents ont établi des limites minima de fertilité pour les terres qu'ils ont étudiées comparativement avec la méthode culturale.

A un autre point de vue, le mode d'analyse chimique des terres suivi jusqu'à ce jour ne nous éclaire pas sur la répartition des éléments fertilisants entre les différents principes immédiats, sable, argile, calcaire, humus, qui constituent une terre. Il serait à désirer que l'analyse physico-chimique, telle que l'a instituée M. Schlœsing, soit toujours faite parallèlement à l'analyse chimique.

En effet elle nous permettrait d'avoir un aperçu :

1° Sur la répartition de l'acide phosphorique entre les éléments siliceux et le calcaire. L'analyse chimique nous donnera le total et l'analyse physico-chimique nous donnera la quantité renfermée dans le calcaire quand on le détruit par l'acide nitrique faible et à froid.

2° Sur la répartition de la potasse. Il doit y avoir une relation entre la quantité d'argile contenue dans la terre et le taux pour 100 de potasse donné par l'analyse chimique. Si ce taux pour 100 est très élevé par rapport à une faible quantité d'argile, la différence constatée entre la potasse totale et la potasse fournie par l'argile, résultera de l'attaque des éléments siliceux.

3° Sur la répartition de l'azote. Ce dernier peut être évalué aussi bien dans la matière organique insoluble dans la potasse très diluée, que dans ce qu'on appelle l'humus qui, débarrassé des sels calcaires, est soluble dans l'eau alcalinisée. Mais pour que les chimistes agronomes puissent aborder ces études, il devient absolument nécessaire que la méthode suivie pour l'analyse chimique des terres soit rigoureusement déterminée et qu'elle ne puisse permettre aux opérateurs des modifications souvent peu importantes, mais qui conduisent à des résultats différents.

C'est après avoir analysé plusieurs centaines d'échantillons de terre des différentes parties de la France et des pays étrangers, que MM. Aubin et Alla proposent une méthode d'attaque plus régulière et plus sûre que celle qui a été suivie jusqu'à ce jour.

La méthode que proposent ces chimistes consiste dans l'emploi de l'acide sulfurique pur et bouillant, dont l'action peut être rigoureusement déterminée par le temps de l'opération.

En effet, en considérant la composition physico-chimique d'une terre, ils admettent :

1° Que la matière organique additionnée d'un peu de mercure sera complètement détruite au bout d'une heure (procédé Kjeldahl appliqué aux terres) ;

2° Que l'argile proprement dite sera complètement attaquée au bout de deux heures ;

3° Que le calcaire sera rapidement transformé en sulfate de chaux ;

4° Que les éléments siliceux seront un peu attaqués au début, et que l'action de l'acide sulfurique n'augmentera pas sensiblement après deux heures de contact.

Par conséquent, en faisant agir l'acide sulfurique bouillant pendant trois heures, ils admettent qu'ils peuvent épuiser une terre de tous les éléments fertilisants qu'elle peut fournir aux plantes pendant une longue période de végétation et

obtenir, aussi rapidement que possible, le stock-limite des principes utiles qu'elle peut céder.

Ce mode d'attaque est d'une exécution facile et permet d'obtenir pour une même terre des résultats concordants entre chimistes opérant dans des laboratoires différents.

Description de la méthode. — Attaque de la terre fine.

Après passage à travers le tamis à 10 fils par centimètre, on pèse un poids de terre fine correspondant à 20, 50 ou 100 grammes de terre normale ; l'échantillon est introduit selon son poids soit dans un ballon de 200 grammes, soit dans un verre de Bohême conique de 500 grammes, soit encore dans une grande capsule de platine surmontée d'un entonnoir ; on ajoute $0^{gr},500$ de mercure par 10 grammes de terre, puis par petites portions, l'acide sulfurique, jusqu'à destruction du calcaire, enfin la quantité totale ; soit 20, 30, 50 ou 100 centimètres cubes, selon que l'on opère sur 10, 20, 30, 50 ou 100 grammes de terre.

On commence l'attaque à une douce température et l'on ne porte à l'ébullition que lorsque toute effervescence a cessé pour le cas des terres calcaires. Entre le commencement de l'attaque et le moment où la liqueur entre en ébullition, il s'écoule une heure environ, pendant laquelle il faut souvent agiter le matras, lorsque l'effervescence est considérable; mais, celle-ci n'est pas vive, comme si l'attaque se faisait au moyen de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique ; et les débordements ne sont pas à craindre. L'ébullition se fait régulièrement sans soubresaut et les vapeurs d'acide sulfurique se condensent sur les parois du verre, assez rapidement pour qu'on n'ait pas à craindre leur irruption dans le laboratoire. Ce n'est qu'au début de l'opération qu'il est nécessaire de se garer des vapeurs sulfureuses, résultat de la décomposition de la matière organique de la terre.

Mais, lorsqu'on opère avec les matras en verre de Bohême, il est nécessaire de les chauffer au bain de sable en les entourant d'un manchon métallique pour conserver la chaleur.

Après trois heures d'ébullition, on retire le feu et on laisse refroidir.

Dans le produit de l'attaque, nous pouvons doser :

1° L'azote total; 2° l'acide phosphorique; 3° la potasse; 4° la soude; 5° le peroxyde de fer.

Parmi les corps énoncés ci-dessus nous ne mentionnons ni la chaux, ni la magnésie ; en effet nous pensons qu'il est préférable de doser les deux bases alcalino-terreuses en attaquant la terre par l'acide acétique qui ne décompose que les carbonates et humates de chaux et de magnésie.

Cas où l'attaque est faite sur 50 grammes de terre.

Après refroidissement, le produit de l'attaque est transvasé dans un verre à précipité contenant un peu d'eau, et le résidu est entraîné par des lavages successifs à l'eau distillée.

L'addition d'eau produisant une élévation de température, on attend que le

liquide soit refroidi et l'on amène le volume à 500 centimètres cubes pour le cas dont il s'agit; en décantant dans une carafe jaugée et en jetant le résidu sur un filtre qu'on lave jusqu'à ce qu'on ait atteint le trait de jauge; 100 centimètres cubes de ce liquide représentent 10 grammes de terre.

Il peut arriver que par suite d'une grande quantité de calcaire dans la terre le sulfate de chaux fasse prise, et que la désagrégation de la masse soit difficile : dans ce cas, on arrive à tout délayer en chauffant à plusieurs reprises la masse préalablement additionnée d'un peu d'eau distillée.

Pour ce motif, dans les terres très calcaires, il est préférable d'opérer sur de petites quantités et de multiplier les attaques de 20 grammes selon le nombre des éléments fertilisants à déterminer.

Dosage de l'azote. — On prélève 100 centimètres cubes de la liqueur d'épuisement qu'on verse dans le bouilleur de l'appareil Schloesing et l'on distille l'ammoniaque, après avoir additionné la liqueur de soude en excès et de sulfure de sodium, comme dans le cas du dosage de l'azote dans le procédé Kjeldahl.

Dans nos opérations, pour 20 centimètres cubes d'acide sulfurique employ é aprs destruction du calcaire, nous avons ajouté pour saturer la liqueur dans le ballon de l'appareil distillatoire 50 à 55 centimètres cubes de lessive de soude à 45° B.

Dosage de l'acide phosphorique. — On prélève 200 centimètres cubes représentant l'attaque de 20 grammes de terre; on ajoute 200 centimètres cubes d'eau environ et de l'ammoniaque, jusqu'à ce que la liqueur soit franchement alcaline.

Le fer et l'alumine sont précipités en entraînant avec eux l'acide phosphorique. En effet, la recherche de cet acide dans la partie soluble a toujours donné un résultat négatif.

Le précipité ocreux est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau distillée et mis en digestion dans une capsule de porcelaine, avec 10 centimètres cubes d'acide nitrique et 10 centimètres cubes d'eau. On chauffe au bain de sable pour hâter la dissolution et l'on filtre au-dessus d'un verre de Bohême, on concentre la liqueur et on ajoute le réactif molybdique pour précipiter l'acide phosphorique. Après repos le précipité est recueilli sur un double filtre, lavé, séché et pesé; le poids de phospho-molybdate d'ammoniaque obtenu, multiplié par 0,0438, donne le poids de l'acide phosphorique contenu dans 20 grammes de terre.

Dosage de la potasse. — On prélève sur la liqueur d'épuisement 200 centimètres cubes qu'on étend d'eau distillée au volume de 400 centimètres cubes environ, puis on sature la liqueur par un lait de chaux très épais, jusqu'à réaction alcaline. Il se forme du sulfate de chaux cristallisé qu'on jette sur un filtre et qu'on lave facilement. La liqueur filtrée contient la potasse et la soude, avec un peu de sulfate de chaux.

On concentre rapidement sur un fourneau et l'on évapore à siccité au bain de sable. Le résidu est repris par un peu d'eau bouillante et jeté sur un petit filtre reposant sur le col d'un ballon de 200 centimètres cubes environ. On lave de manière à avoir environ 50 centimètres cubes de liquide dans le ballon, ce lavage est suffisant pour recueillir tous les alcalis.

Ensuite on opère le dosage de la potasse par les procédés connus en éliminant l'acide sulfurique par la baryte et se débarrassant de celle-ci par le carbonate d'ammoniaque, filtrant, évaporant, chassant les sels ammoniacaux par l'eau régale, transvasant dans une capsule tarée, évaporant à sec en présence d'un excès d'acide perchlorique, séparant le perchlorate de soude du perchlorate de potasse par des lavages à l'alcool saturé de perchlorate de potasse, séchant et pesant ce dernier sel; le poids obtenu multiplié par 0,3393 donne la potasse contenue dans 20 grammes de terre.

Dosage de la soude. — On met de côté la liqueur alcoolique provenant du dosage de la potasse, on en détermine le volume pour être fixé sur la petite quantité de perchlorate de potasse qu'elle contient; puis on évapore à sec pour chasser tout l'alcool et l'on reprend par un peu d'eau additionnée d'acide sulfurique et l'on transvase dans une capsule de platine tarée. On évapore à sec, on chasse l'acide sulfurique qui doit être en excès et l'on calcine au rouge les sulfates ainsi obtenus. On pèse; mais pour obtenir le poids de la soude, il est nécessaire de retrancher du poids des sulfates celui du sulfate de potasse apporté par la liqueur alcoolique dont le coefficient de solubilité pour le perchlorate de potasse a été déterminé à l'avance par évaporation. Le poids du sulfate de soude multiplié par 0,4366 donnera le poids de la soude pour 20 grammes de terre. Lorsqu'on veut effectuer le dosage de la soude, il est prudent de faire l'attaque dans une capsule de platine, pour éviter celle qui viendrait du verre.

Dosage du sexquioxyde de fer. — Le dosage du fer s'obtient par un titrage au permanganate de potasse sur un volume déterminé de la liqueur dont on ramène le fer au minimum au moyen de quelques fils de zinc.

Les chiffres que nous avons obtenus sont sensiblement supérieurs à ceux que donnent les différents modes d'attaque, soit par l'acide nitrique, soit par l'eau régale; il ne peut être question de rapprocher les résultats fournis par cette méthode de ceux qu'on a déjà obtenus. Il devient donc nécessaire d'établir pour les terres des nouveaux chiffres minima de fertilité. Mais il nous paraît superflu de recommencer à côté des analyses chimiques les expériences culturales parallèles. Il suffirait de faire appel à la bonne volonté de tous les agronomes qui ont institué des champs d'expériences, pour avoir les échantillons se rapportant aux terres où les éléments indispensables à la végétation ont fait défaut et ont été reconnus par l'expérience culturale.

CHAPITRE III

RECHERCHE ET DOSAGE DES MATIÈRES DIVERSES

§ I. — DOSAGE DU CARBONE.

Le dosage des matières organiques contenues dans le sol a souvent une très grande importance. Ces matières jouent en effet un rôle considérable dans les phénomènes chimiques qui ont eu lieu au sein de la terre. On ne peut pas penser à doser cette matière organique par une simple incinération, parce que son poids se trouverait affecté du poids de l'eau des silicates hydratés, qu'on ne peut pas éliminer par une simple dessiccation, mais qui s'en va en même temps que la matière organique par la calcination.

Pour apprécier cette matière organique, il convient de déterminer le carbone qu'elle renferme et qui peut lui servir de mesure avec une certaine sûreté. Il faut alors procéder comme on le fait pour l'analyse organique d'une matière carbonée quelconque, l'appareil qu'on peut employer est le même que celui qui est décrit au paragraphe 9 du chapitre II, 2e partie. — On peut obtenir ainsi le carbone de la terre; mais on ne saurait déterminer l'hydrogène, puisque l'eau recueillie est augmentée de celle qui vient de la décomposition des silicates hydratés.

Mais au lieu de faire séparément le dosage du carbone et de l'azote, on peut, dans l'opération, disposer les appareils de manière à recueillir l'acide carbonique qui se dégage, pour en déterminer la quantité.

L'opération se conduit d'ailleurs de la même manière, puisque dans le cas précédent aussi on procède à la combustion complète des éléments organiques du sol; seulement il faut avoir soin de peser très exactement le carbonate de plomb introduit, afin de retrancher de la quantité d'acide carbonique recueillie la quantité qui a été produite par la décomposition de ce réactif.

Pour recueillir l'acide carbonique, on remplace la cloche destinée à recueillir l'azote dans la précédente expérience et dans laquelle on mettait de la potasse pour absorber l'acide carbonique par un tube évasé, large d'environ 1 centimètre et portant une boule.

Les gaz dégagés entrent par ce tube et sont conduits dans un réservoir d'une certaine capacité constante dans lequel on mesure leur volume d'après le rapport des pressions. M. Schlœsing a donné le nom de *voluménomètre* à l'ensemble de cet

appareil qui est d'un usage très commode et d'une précision très grande, surtout lorsqu'on a à mesurer des volumes considérables de gaz.

Nous empruntons à M. Schlœsing la description de cet appareil. Un récipient cylindrique en verre A de 1 litre à 1 litre et demi de capacité, muni d'une douille à chaque extrémité, constitue la chambre à gaz (fig. 25). Il est relié, d'une part, avec un tube vertical B, d'environ 10 millimètres de diamètre; d'autre part, au moyen

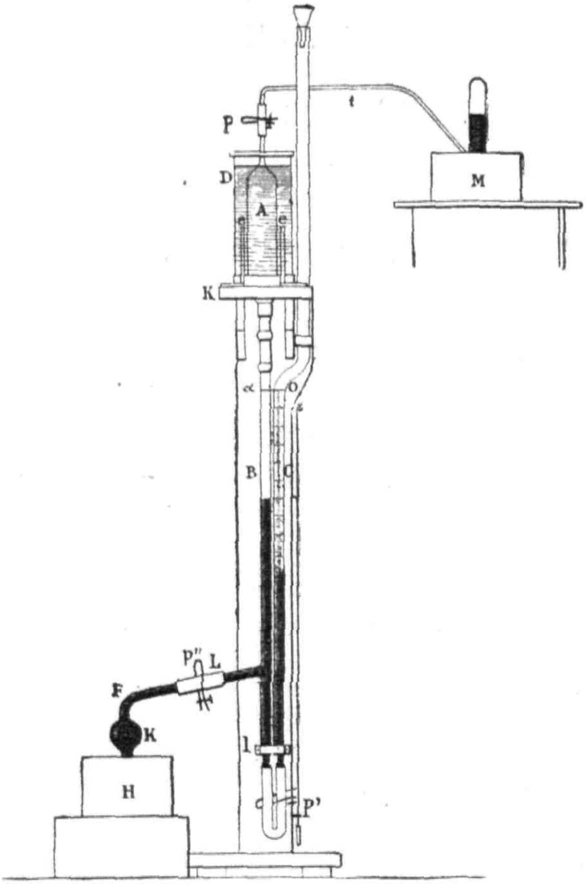


Fig. 25.

d'un caoutchouc à vide portant une pince à vis *p*, avec un tube capillaire à dégagement *t* qui débouche dans une petite cuve à mercure M. A sa partie inférieure, le tube B communique par un autre caoutchouc à vide, également pourvu d'une pince à vis *p'*, avec un tube C, de même diamètre que B, parfaitement vertical. Il est, de plus, mis en relation par une tubulure latérale avec un tube F dont l'extrémité recourbée porte une boule et plonge dans une cuve à mercure H. Ce tube et la tubulure, ainsi que le caoutchouc L qui les raccorde, forment un conduit ayant

à peu près le même diamètre que le tube B, et légèrement incliné comme l'indique la figure; une pince à vis p'' embrasse le caoutchouc L. Pour que ce caoutchouc puisse résister aux pressions qu'il aura à supporter, il est enfermé dans un étui en toile forte solidement cousu. Le tube B porte un trait a qui, avec la pince p, limite la chambre à gaz; le tube c est gradué en millimètres, de haut en bas, à partir d'un trait o comme origine, lequel est dans un même plan horizontal avec le trait a. Enfin le récipient A est noyé tout entier dans une cloche à douille renversée D, pleine d'eau. Pour mettre l'appareil en état de recevoir le gaz à mesurer, il faut d'abord le remplir de mercure. A cet effet, la pince p'' étant fermée et les deux autres ouvertes, on verse du mercure dans le tube C jusqu'à ce que le niveau s'élève à $0^m,20$ ou $0^m,30$ au-dessus de la tubulure L. On bouche avec le doigt l'orifice inférieur du tube F et l'on desserre la pince p''. Le mercure s'écoule dans le tube F et le remplit. Quand il n'y reste plus d'air, on serre p'' et l'on débouche sous le mercure l'orifice qu'on tenait fermé. On achève ensuite de remplir l'appareil en versant du mercure par le tube C jusqu'à ce que le liquide sorte par le capillaire t. Si à ce moment on serre p et p' et qu'on desserre p'', le mercure s'abaisse dans la chambre à gaz et la laisse absolument vide d'air; il affleure alors à un point a, lequel se trouve à 76 centimètres environ au-dessus du niveau de la cuve H. L'appareil est préparé pour une mesure de gaz. Supposons que le gaz soit débité, par exemple, par une trompe à mercure. On coiffe avec le tube F l'orifice de dégagement de la trompe et l'on met celle-ci en marche. Le gaz se rend dans la chambre par les tubes F et B. Il n'est pas toujours débité régulièrement; dans le cas d'un afflux brusque, la boule K sert de réservoir de sûreté et évite les pertes de gaz par la partie inférieure du tube F. Il est prudent de maintenir serrée la pince p' pendant toute la durée de l'introduction du gaz; autrement, le niveau du mercure dans le tube C serait le même que dans la cuve H, c'est-à-dire voisin du bas de l'appareil, et, à la faveur des oscillations brusques produites par la détente du gaz pénétrant dans la chambre, il pourrait passer de l'air de C en B. Reste à exécuter la mesure du gaz. Ayant serré p'', on ouvre p' et l'on verse du mercure dans le tube C, en faisant en sorte qu'il reste toujours rempli sur une assez grande hauteur afin d'éviter l'entraînement de bulles d'air dans la chambre. On cesse de verser, quand le niveau en B dépasse un peu le trait a. On obtient ensuite l'affleurement exact à ce trait en faisant jouer convenablement la pince p''. On lit alors la hauteur du niveau dans la branche C, et l'on prend la température de l'eau qui entoure la chambre, ainsi que la pression barométrique. Connaissant la capacité de cette chambre, on calculera le volume du gaz à 0° et sous la pression de 760 millimètres. Après la mesure, on expulse tout le gaz de la chambre en ouvrant la pince p et versant du mercure dans le tube C jusqu'à ce que le liquide sortant par t arrive dans la cuve M. L'appareil est alors tout prêt pour une nouvelle expérience. Il est bon, lorsqu'on l'abandonne, de laisser ouverte une des pinces p' ou p'' pour éviter les ruptures qui pourraient résulter des dilatations par les changements de température.

Les gaz mesurés doivent toujours être saturés de vapeur d'eau; on entretient, à cet effet, un dépôt d'humidité sur les parois intérieures de la chambre. Une petite quantité d'eau est introduite, lorsqu'il y a lieu, par l'orifice du tube F à l'aide d'une pipette recourbée. Le mercure affleure alors à peu près vers le trait a. On

lui fait ensuite remplir la chambre, en sorte que l'eau qui surnage mouille le verre en y laissant une couche mince d'humidité, parfaitement suffisante pour saturer les gaz. L'excès d'eau est expulsé par le tube capillaire *t*.

L'appareil dont la description précède est d'un usage commode, particulièrement dans l'analyse organique, lorsqu'on emploie la trompe à mercure pour extraire les produits de la combustion de la matière. Si l'on opère comme nous l'avons vu, les gaz passent, sans qu'il soit besoin d'effectuer aucun transvasement, dans le volu-ménomètre. Ils consistent, dans ce cas, en un mélange d'acide carbonique et d'azote, où le premier de ces gaz est de beaucoup le plus abondant. Lors donc qu'on a mesuré le volume du mélange, on fait dégager lentement le gaz par le tube capillaire *t*, dans une cloche graduée enduite de potasse. Le gaz carbonique s'absorbe à mesure qu'il arrive, en sorte que l'azote du mélange est recueilli pur dans la cloche même. On procède à sa mesure par les moyens connus.

§ 2. — DOSAGE DE L'ACIDE HUMIQUE LIBRE DANS UNE TERRE ACIDE.

Il peut être important, pour la transformation des terres acides au moyen du chaulage ou du marnage, de connaître la proportion d'acides bruns qui existent dans les terres à l'état de liberté. On prend 20 grammes de terre, on les réduit en poudre fine à l'aide d'un moulin, s'il y a des débris organiques, puis on les imbibe de 50 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée ; on laisse digérer pendant 2 ou 3 jours dans un endroit chaud en agitant fréquemment et on étend le volume à 1 litre ; on agite et on laisse déposer pendant 24 heures ; on prend 500 centimètres cubes de la liqueur surnageante, équivalant à 10 grammes de terre ; on les additionne d'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique pour que la liqueur soit fortement acide ; la matière humique se précipite, entraînant avec elle de petites quantités de matières minérales ; on laisse déposer, on décante et on recueille sur un filtre en papier Berzelius dont on a pris le poids après l'avoir desséché, en le pesant dans un flacon bouché ; on lave, on sèche et on prend de nouveau le poids du filtre dans le flacon bouché ; l'augmentation de poids donne la proportion de matière humique, augmentée des petites quantités de substances minérales qu'elle contenait. On détermine ces dernières en incinérant et retranchant le poids des cendres du poids précédemment obtenu.

§ 3. — ANALYSE DU TERREAU.

Le terreau se distingue de la terre proprement dite par une proportion notablement plus grande de matières organiques, auxquelles sont dus principalement son état meuble et sa fertilité.

Le terreau proprement dit renferme toujours du calcaire ; si celui-ci faisait défaut, on aurait affaire à un terreau acide, analogue comme propriétés aux terres tourbeuses ou aux terres de bruyères.

Il est facile de voir si un terreau est acide ou non ; dans le cas affirmatif, une

dissolution d'ammoniaque qu'on met en contact avec lui se colore en noir ; dans le terreau non acide, la matière organique étant combinée à la chaux se trouve sous une forme insoluble et ne cède rien à la solution ammoniacale.

D'ailleurs, dans la plupart des cas il reste, dans le terreau de bonne qualité, un excès de carbonate de chaux dont la présence est facile à mettre en évidence à l'aide d'un acide.

D'une manière générale, l'analyse chimique du terreau se fait comme celle d'une terre proprement dite ; mais il ne faut pas perdre de vue que certains éléments, comme la matière azotée par exemple, se trouvent en beaucoup plus grande proportion que dans le sol et qu'il faut par suite opérer leur dosage sur des quantités bien moindres de matières ; il ne faut pas non plus perdre de vue que le terreau nitrifie énergiquement et que par suite on est exposé à y rencontrer de notables quantités d'azotates qui rendent impossible l'emploi du procédé de dosage ordinaire par la chaux sodée. Cette dernière circonstance oblige à doser l'azote total en volume, à moins qu'on ne veuille doser séparément l'azote des nitrates et l'azote qui se trouve sous d'autres états ; dans ce cas on pourra employer le procédé qui a été indiqué pour les engrais complexes contenant l'azote sous plusieurs formes.

Pour la détermination de l'acide phosphorique et de la potasse, on prend des quantités moindres de matière, soit par exemple 5 grammes, et on procède d'abord à leur incinération.

L'ammoniaque pourra y être dosée par le procédé que nous avons employé pour la terre, après qu'on aura détruit, par l'addition d'un acide, les propriétés absorbantes très énergiques du terreau.

En général, on ne peut pas doser dans une terre la matière organique par simple combustion, parce que la perte éprouvée au feu ne représente pas seulement la matière organique disparue, mais encore l'eau de combinaison des silicates, particulièrement des argiles, qui ne s'en va pas à la température de la dessiccation, mais bien à celle de la calcination. La perte éprouvée par la calcination représente donc l'ensemble de la matière organique et de cette eau combinée. Il faut donc, dans ce cas, doser directement la matière organique en mesurant l'acide carbonique qu'elle peut fournir par sa combustion.

Cependant, dans le cas du terreau, où il y a une quantité considérable de matière organique et peu ou point de silicates hydratés, on peut déterminer, par la perte qu'éprouve au feu la matière sèche, la quantité de substance combustible.

5 grammes de terreau sont desséchés dans une capsule de porcelaine à 110° jusqu'à ce que leur poids ne varie plus ; on les porte sur une lampe à gaz ou mieux dans un moufle, jusqu'à ce que toute la matière organique ait disparu. Le poids des acides qui reste, retranché du poids de la matière sèche employée, donne le poids de la matière organique, qui peut se trouver augmentée dans une très petite proportion du poids de sels ammoniacaux et éventuellement du poids de l'eau combinée aux silicates.

§ 4. — DOSAGE DE LA SOUDE DANS UNE TERRE.

Certains sols contiennent de grandes quantités de soude, surtout à l'état de sel

marin; il peut, dans certains cas, être nécessaire de doser cet alcali, dont l'influence est plutôt nuisible qu'utile.

Pour opérer ce dosage, on se sert du liquide alcoolique qui provient du lavage du perchlorate de potasse; ce liquide contient, outre la soude, de petites quantités de magnésie, des traces de chaux et de baryte qui sont également à l'état de perchlorate. On évapore la liqueur à sec dans une capsule de platine, on la munit d'un couvercle et l'on chauffe jusqu'au rouge sombre, de manière à transformer les perchlorates en chlorures; l'emploi du couvercle empêche les projections. Il ne faut pas élever trop la température, ni surtout la prolonger, de peur de volatiser du chlorure de sodium. Au moyen de quelques gouttes d'eau, on lave le couvercle et on reçoit le liquide dans la capsule, en achevant la dissolution de toute la matière avec un peu d'eau. On ajoute ensuite quelques gouttes d'une solution de carbonate d'ammoniaque et l'on évapore à sec au bain de sable. La magnésie, la baryte, la chaux, passent à l'état de carbonates insolubles. On reprend par de très petites quantités d'eau et l'on filtre sur un très petit filtre, en évitant d'employer de grandes quantités d'eau. Le chlorure de sodium qui se trouve en dissolution contient des traces de chlorhydrate d'ammoniaque; on évapore, on chauffe rapidement au rouge sombre pour éliminer ce dernier sel, et l'on pèse à l'état de chlorure. Mais il vaut mieux transformer le chlorure en sulfate par l'addition d'une quantité suffisante d'acide sulfurique; on chauffe ce sulfate jusqu'au moment où on ne voit plus de fumées blanches se produire, ce qui est assez long, puisque l'acide sulfurique existant à l'état de bisulfate n'est éliminé qu'au rouge. On pèse le sulfate sans lui laisser le temps d'absorber l'humidité; le poids multiplié par 0.437, donne la quantité de soude.

§ 5. — DOSAGE DES CHLORURES DANS UNE TERRE.

Le dosage du chlore a une grande importance dans certains cas. Quand cet élément manque dans un sol, ce qui d'ailleurs est rare, certaines plantes paraissent souffrir de son absence; la qualité des fourrages, en particulier, s'en ressent. Mais lorsque les chlorures sont trop abondants, ce qui est un cas fréquent, ils entravent ou arrêtent complètement la végétation. Les terrains salés sont en général complètement stériles. A la dose de 1 millième dans la terre, le sel marin doit déjà être regardé comme nuisible.

Il faut donc dans l'analyse envisager deux cas : celui des terrains pauvres en chlorures, et celui des terrains riches en chlorures.

Pour les terrains pauvres 200 grammes de terre sont lavés sur un entonnoir avec de l'eau bouillante; la liqueur est évaporée à sec, et le résidu légèrement grillé à une température inférieure au rouge naissant, pour détruire la matière organique; on reprend par de petites quantités d'eau; on filtre, et dans la liqueur filtrée, dont le volume ne doit pas dépasser 40 ou 50 centimètres cubes, on ajoute 10 centimètres cubes d'acide azotique pur et assez d'azotate d'argent pour que la précipitation soit complète; on agite vivement, on laisse déposer quelques heures dans un endroit tiède et obscur, on recueille et on dose le chlorure d'argent formé en le pesant après dessiccation.

Quand la terre est riche en sel marin, on lave, comme il vient d'être dit, la terre sur un entonnoir ; on amène à un litre les eaux de lavage ; on mélange et on prélève 50 centimètres cubes équivalant à 10 grammes de terre ; on évapore à sec, on grille et on opère le dosage de la manière qui vient d'être indiquée.

§ 6. — DOSAGE DU FER DANS UNE TERRE.

Le fer est en général assez abondant dans le sol, où on le rencontre principalement à l'état de sesquioxyde anhydre ou hydraté, ou de silicate. Certains sols en sont cependant dépourvus presque entièrement, et il peut arriver que l'introduction du fer comme élément fertilisant soit nécessaire. Les plantes n'assimilent le fer qu'en très petite quantité ; mais il paraît être indispensable à leur développement et au fonctionnement de leurs facultés assimilatrices.

La méthode de dosage que nous recommandons est basée sur la décoloration du permanganate de potasse par le fer amené à l'état de sel de protoxyde.

10 grammes de terre sont calcinés dans une capsule de porcelaine, jusqu'à ce que la matière organique soit détruite ; on les introduit dans un ballon de 100 centimètres cubes avec 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 15 centimètres cubes d'eau ; le ballon porte un bouchon muni d'un tube étiré ; on fait bouillir pendant un quart d'heure environ ; l'oxyde de fer se dissout et se trouve dans la liqueur à l'état de perchlorure ; on ramène ce fer à l'état de protochlorure, en introduisant dans le ballon, par quantités de 5 décigrammes environ, du fil de zinc, en attendant, après chaque addition, que ce fil soit dissous pour en rajouter un autre ; on continue cette addition jusqu'à ce que la liqueur soit décolorée. Lorsque ce point est atteint et que le dernier morceau de zinc ajouté est complètement dissous, on transvase rapidement le contenu du ballon dans un verre à précipité d'un litre, dans le fond duquel on a mis un peu d'eau froide ; on lave le ballon à plusieurs reprises avec de l'eau froide préalablement bouillie pour la priver d'oxygène, et on amène le volume à environ 500 centimètres cubes ; puis, sans perdre de temps, on verse avec une burette graduée, *en agitant constamment*, une solution de permanganate de potasse, en s'arrêtant exactement au moment où la liqueur commence à prendre une légère teinte rosée ; on lit le nombre de divisions employé, qui est proportionnel à la quantité de fer contenue dans la terre.

Lorsque, ce qui arrive souvent, la terre est très ferrugineuse, on n'opère que sur 1 gramme de terre, c'est le cas des terres ocreuses. L'aspect de la terre indique en général si elle est très ferrugineuse.

Préparation et titrage de la liqueur de permanganate. — On dissout dans 1 litre d'eau 10 grammes de permanganate de potasse cristallisé et on détermine à quelle quantité de fer correspond chaque centimètre cube de cette liqueur. Il est bon de faire remarquer que cette liqueur ne se maintient pas constante, qu'elle s'altère au bout d'un certain temps, de sorte qu'il faut de temps en temps déterminer son titre. Pour cela on prend du fer pur, ou, si l'on n'en a pas à sa disposition, du fil de fer de carde qu'on essuie soigneusement pour en enlever l'oxyde et la matière

rasse qui peut en souiller la surface ; on en pèse 0gr,1, qu'on dissout dans le ballon qui a servi à la terre dans la même quantité d'acide et d'eau, et lorsque la dissolution est complète, on verse dans le verre à doser ; on amène à 1 demi-litre et on ajoute le permanganate jusqu'à ce que la coloration persiste. On sait ainsi combien chaque centimètre cube de permanganate sature de fer et, par un calcul de proportion, on détermine la quantité de fer contenue dans la terre analysée.

§ 7. — DOSAGE DU MANGANÈSE DANS UNE TERRE.

Le manganèse existe dans toutes les plantes, et sa présence en petite quantité semble nécessaire à la végétation. M. Leclerc a donné le principe d'une méthode qui permet de doser cet élément même lorsqu'il existe en très petite quantité.

On prend 20 grammes de terre, on détruit la matière organique par la calcination. On verse dans un ballon de 200 centimètres cubes, on ajoute 30 centimètres cubes d'eau et peu à peu 40 ou 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ; lorsque l'effervescence a cessé, on fait bouillir pendant une demi-heure, on filtre, on lave et on évapore le liquide à sec dans une capsule de porcelaine, on rajoute ensuite 20 centimètres cubes d'acide azotique à 1,2 de densité et 10 centimètres cubes d'eau ; on porte la liqueur à l'ébullition en agitant constamment, puis on y projette, en 2 ou 3 fois, 10 grammes de bioxyde de plomb (oxyde puce) ; on arrête l'ébullition juste au moment où tout l'oxyde puce est introduit dans la liqueur et on agite vivement le mélange ; le manganèse se transforme en un composé très oxygéné ayant une coloration rose intense ; on transvase, immédiatement après, le contenu de la capsule dans une éprouvette graduée de 100 centimètres cubes ; avec les eaux de lavage on complète le volume de 100 et on agite vivement avec une baguette largement aplatie à son extrémité, afin d'obtenir l'homogénéité du liquide ; on retire la baguette et on laisse déposer ; au bout de quelques minutes la partie supérieure du liquide s'est éclaircie ; on décante avec une pipette jaugée 50 centimètres cubes de ce liquide coloré qu'on verse dans un petit verre à précipité et dans lequel on ajoute immédiatement, et en agitant constamment, une solution de nitrate de protoxyde de mercure contenue dans une burette graduée ; on s'arrête au moment où la liqueur, de rose qu'elle était, est devenue incolore, et on lit le volume de solution de mercure employée.

Il faut déterminer le titre de la liqueur de nitrate de mercure, c'est-à-dire la quantité de solution nécessaire pour décolorer 1 milligramme de manganèse ; pour cela on dissout dans 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique 0gr,159 milligrammes de bioxyde de manganèse pur préparé par précipitation ; lorsque la dissolution est complète, on évapore à sec, on rajoute 1 centimètre cube d'acide sulfurique ; on chauffe au bain de sable jusqu'à ce que les fumées blanches apparaissent ; on redissout dans l'eau, et on amène le volume à 100 centimètres cubes ; chaque centimètre cube de cette solution titrée contient 1 milligramme de manganèse ; on prend 5 centimètres cubes de cette solution, équivalant à 5 milligrammes, on les traite dans une capsule par 20 centimètres cubes d'acide azotique et 10 centimètres cubes d'eau, puis par 10 grammes d'oxyde puce, en opérant exactement comme

il vient d'être dit ; on décolore par la liqueur de mercure les 50 centimètres cubes prélevés après le dépôt de l'oxyde puce et on peut calculer ainsi la quantité de manganèse qui correspond à 1 centimètre cube de liqueur de nitrate de mercure ; par une simple proportion, on trouve la quantité de manganèse qui était contenue dans les 20 grammes de terre analysée.

Préparation de la liqueur de mercure. — On dissout 5 grammes de nitrate de protoxyde de mercure cristallisé dans 1 litre d'eau, on laisse déposer et on conserve dans un flacon bien bouché.

§ 8. — RECHERCHE DES MATIÈRES NUISIBLES A LA FERTILITÉ DU SOL.

Outre le *sel marin*, dont la présence dans le sol au delà d'une certaine limite entraîne la stérilité, on rencontre quelquefois d'autres substances dont l'action est tout aussi nuisible, tels sont le sulfure de fer et le sulfate qu'il forme par son oxydation au contact de l'air.

Sulfate de fer. — Pour reconnaître la présence du *sulfate de fer*, on lessive une centaine de grammes de terre, on évapore à sec et l'on chauffe au rouge dans une capsule de platine. Le sulfate de fer se décompose en dégageant de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique anhydre, qu'on reconnaît aux fumées blanches et irritantes qu'ils forment. Le résidu est constitué par du sesquioxyde de fer facile à reconnaître.

Sulfure de fer. — Sa présence est nuisible en ce sens qu'il absorbe l'oxygène du sol et que le sulfate de fer lui-même, qu'il produit ainsi, a une action malfaisante sur la végétation s'il est en trop grande quantité. Pour le déceler, on lave la terre avec de l'eau acidulée pour en enlever le calcaire, et on attaque le résidu par de l'eau régale dans un matras à long col, en faisant bouillir pendant plusieurs heures ; au bout de ce temps on ajoute de l'eau, on filtre et l'on recherche l'acide sulfurique dans ce liquide au moyen du chlorure de baryum. Mais il faut s'assurer au préalable qu'il n'existe pas de plâtre dans le sol.

§ 9. — RECHERCHE DU SULFURE DE CARBONE DANS LES SOLS.

Il peut être important de rechercher la présence du sulfure de carbone dans le sol et d'en déterminer comparativement les proportions. Le sulfure de carbone est fréquemment employé pour le traitement des vignes phylloxérées ; il l'est au moyen d'instruments très divers et la question s'est souvent posée de déterminer si telle ou telle méthode d'application permet une diffusion plus rapide ou plus complète dans le sol ; si, d'un autre côté, les sels de nature différente laissent échapper dans l'atmosphère, plus ou moins rapidement, ce corps à l'état gazeux, on ne peut pas penser à effectuer un dosage précis, mais on peut constater la présence du sulfure

de carbone dans le sol et, suivant l'intensité de la réaction, se faire une idée de la proportion de sulfure qui existe dans l'atmosphère du sol.

Le réactif à employer est une solution alcoolique de potasse à 1/10 dans laquelle on fait barboter l'air extrait du sol ; le sulfure de carbone que renferme cet air est absorbé, au moins en partie, et forme, avec la potasse, du xanthate de potasse ; en ajoutant à cette solution une petite quantité de sulfate de cuivre dissous dans l'acide acétique, on obtient un précipité jaune de xanthate de cuivre, dont la proportion et la rapidité de la réaction peuvent servir de mesure jusqu'à un certain point à la quantité de sulfure de carbone existant dans l'atmosphère du sol.

Pour faire passer les mêmes quantités d'air dans le barboteur contenant le réactif et qui peut être simplement constitué par un tube à essai K (fig. 26) muni d'un

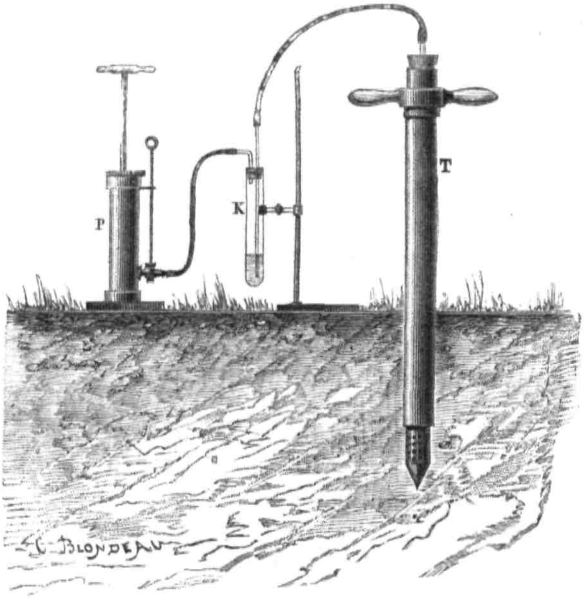


Fig. 26.

bouchon de liège à deux trous, dont l'un amène l'air chargé de sulfure par un tube en verre étiré dont la partie supérieure est reliée au sol par un tube métallique T de forme spéciale qui est plongé dans le sol jusqu'à la profondeur à laquelle on veut prélever l'échantillon d'air, le tube abducteur communique avec une pompe aspirante et foulante P ; le nombre de coups de piston devra être égal dans les divers cas à comparer.

§ 10. — RECHERCHE DU FERMENT NITRIQUE DANS LES TERRES.

Certains organismes inférieurs, et spécialement ceux dont les dimensions sont très petites, ne peuvent pas être reconnus uniquement par l'aspect qu'ils présentent

au microscope, et ce sont les plus importants parmi ces organismes, ceux dont le rôle chimique ou physiologique a une importance considérable, qui sont généralement dans ce cas. Tels sont la bactéridie charbonneuse et en général les organismes parasitaires qui provoquent les maladies virulentes. Dans ce cas, pour déterminer leur nature il faut, à côté de l'observation microscopique, pratiquer un ensemencement dans un milieu approprié, soit artificiel ou naturel, ou même sur un animal vivant, et rechercher ensuite l'action chimique ou physiologique spéciale à l'organisme cherché et qui sert à le caractériser.

Le ferment nitrique en particulier ne se distingue pas par son aspect, même lorsqu'on l'observe avec un très fort grossissement, d'autres êtres inférieurs remplissant des fonctions différentes.

Lorsqu'on examine la terre au microscope, à côté d'organismes multiples on voit des petites cellules apparaissant sous la forme de corpuscules brillants, se colorant par l'iode en jaune, par le carmin en rouge et en général sous l'influence des réactifs colorés employés dans l'observation microscopique. Ces petites cellules sont tantôt isolées tantôt géminées; en les semant dans des milieux stériles appropriés, on les voit se multiplier lentement et produire la nitrification. Par des cultures successives, pratiquées suivant les prescriptions de M. Pasteur, on peut les obtenir à l'état de pureté et constater ainsi que c'est bien à ces cellules qu'est due la transformation en nitrate de l'azote organique ou ammoniacal. Mais ce genre de recherches entraînerait très loin et il est plus facile et tout aussi sûr pour constater la présence du ferment nitrique dans un milieu, soit une terre, soit une eau, de semer une parcelle ou une goutte de la matière à examiner dans un milieu stérile, exempt de nitrate, dans lequel on recherche, après un certain temps, s'il y a eu formation de nitrates, on peut même d'après la quantité de nitrate formé, dans un temps donné et dans des conditions identiques, avoir une notion sur les proportions relatives de ferment nitrique, en employant, pour l'ensemencement, des quantités égales de matières; ainsi, lorsque le milieu nitrifiable stérile est en grand excès sur la quantité de ferment et que l'action ne s'exerce que pendant un temps relativement court, on peut dire que les quantités d'acide nitrique produit sont sensiblement proportionnelles aux quantités de ferment introduites dans le milieu stérile.

Pour préparer un milieu stérile, on étend à 1 litre 100 centimètres cubes de vieux purin, on y ajoute 4 ou 5 grammes de carbonate de chaux finement pulvérisé, et on fait bouillir pendant une demi-heure; le ballon qui a servi est d'ailleurs placé dans des conditions telles que des germes nitrifiants n'y puissent pas avoir accès; pour cela il suffit de le recouvrir d'une feuille de papier à filtrer, préalablement flambée sur la flamme d'un bec de gaz. Le milieu n'est pas absolument exempt d'êtres vivants, puisqu'il n'a pas été chauffé à une température assez élevée pour déterminer la mort de tous les germes et que, d'ailleurs, toutes les précautions n'ont pas été prises pour empêcher absolument les germes de l'air de s'y introduire. Cependant ce milieu est stérile au point de vue spécial qui nous occupe; placé dans les conditions les plus favorables à la nitrification, il ne donnera naissance, même après un temps très long, à aucune trace de nitrate; il suffit en effet de chauffer le ferment nitrique à une température inférieure à 100° pour le tuer, et d'un autre côté on a montré que ce même ferment ne se trouve pas

mélangé aux poussières de l'air, à moins que la terre n'ait été fortement remuée dans le voisinage.

Le vase dans lequel on doit pratiquer l'ensemencement consiste en un ballon à fond plat, à très large surface (fig. 27), qu'on a préalablement stérilisé en y faisant bouillir de l'eau pendant une demi-heure et qui s'est également refroidi après avoir été recouvert de papier à filtrer flambé.

Dans ce ballon on verse 100 centimètres cubes du liquide préalablement préparé, au moyen d'une pipette qui a également passé à l'eau bouillante et en agitant le liquide de manière à faire entrer le dépôt de carbonate de chaux en suspension, puis on ajoute dans le ballon à fond plat 5 centimètres cubes d'une solution à 5 pour 100 de sulfate d'ammoniaque qui a été également chauffée au préalable.

Fig. 27.

C'est dans ce milieu, lorsqu'il est refroidi, qu'on met la substance dans laquelle on veut rechercher la présence du ferment. Lorsqu'il s'agit d'une terre, une parcelle équivalant à quelques milligrammes est suffisante : si l'on suppose que la quantité de ferment est très minime, on augmente la proportion, mais il faut avoir soin d'employer la matière non desséchée, parce qu'une dessiccation prolongée tue le ferment. On emploie d'ailleurs, pour toutes ces opérations, les précautions d'usage en pareil cas, en évitant autant que possible le contact de l'air et en se servant d'instruments passés à la flamme d'un bec de gaz.

Le ballon ainsi préparée est recouvert par du papier non collé sur lequel, pour le maintenir, on place un verre à précipité (fig. 27). Il est transporté dans une étuve où la température se maintient voisine de 35°. On y place en même temps, comme témoin, un autre ballon pareil, contenant les mêmes substances, introduites avec les mêmes précautions, mais dans lequel on n'a pas pratiqué d'ensemencement.

Les ballons sont construits de telle sorte que les 100 centimètres cubes de liquide qu'on y a introduits n'occupent pas, sur le fond du ballon, une épaisseur de plus de quelques millimètres, et il faut avoir soin de placer le ballon sur une surface bien horizontale, de telle sorte que le liquide se présente sous une même épaisseur sur toute la surface du fond.

Au bout d'un mois environ, on arrête l'opération ; on verse dans une capsule le

contenu du ballon, en laissant dans celui-ci, autant que possible, le dépôt solide; on évapore à sec dans une étuve fermée, à l'abri des gaz du foyer et, dans le résidu, on dose l'acide nitrique à l'état de bioxyde d'azote, en suivant la marche indiquée précédemment.

Remarque. Lorsque la terre ou la matière dans laquelle on veut constater la présence du ferment nitrificateur contient des quantités notables de nitrate, ce qui arrive fréquemment pour les terres des tropiques, il faut au préalable enlever ce nitrate par un lavage à l'eau. Pour opérer ce lavage, on se sert d'eau distillée préalablement bouillie et puis refroidie et on jette le résidu sur un petit filtre qui a été lavé pendant un quart d'heure avec de l'eau bouillante, en ayant soin de couvrir l'entonnoir avec une plaque de verre flambée. Après l'élimination du nitrate, on introduit le petit filtre lui-même dans le ballon en agitant de manière à délayer la substance qui y adhère et à la disséminer dans le liquide de culture

CHAPITRE IV

EXAMEN DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES TERRES

§ 1. — FACULTÉ D'ABSORPTION DES TERRES POUR LES PRINCIPES FERTILISANTS.

Les terres ont la faculté d'absorber, à peu d'exceptions près, les principes fertilisants, c'est-à-dire de les fixer en les enlevant aux liquides qui traversent le sol.

Cette propriété a une importance capitale au point de vue de l'utilisation des engrais; en effet, les sols chez lesquels cette faculté d'absorption est très faible laissent perdre, dans les eaux de drainage, une partie des éléments fertilisants, avant *que les végétaux aient pu les fixer dans leurs tissus.*

Cette propriété dépend de la constitution chimique et de la nature physique du sol, des réactions qui s'y passent, de la quantité des matières fertilisantes qui s'y trouvent et des proportions d'eau qui le traversent. Les propriétés absorbantes du sol ne sont pas les mêmes pour chacun des principes fertilisants; il faut donc déterminer pour chacun d'eux ce que le sol peut absorber, comparativement avec d'autres terres dans des conditions déterminées.

Voici la *méthode que nous conseillons d'adopter :*

1 kilogramme de terre préalablement séchée à 100° est introduit rapidement dans une grande allonge cylindrique dont la partie étirée est garnie d'un tampon de coton. D'un autre côté on prépare une dissolution de la matière fertilisante qu'on veut étudier, telle que chaque litre contienne exactement 1 gramme de la substance active, c'est-à-dire pour le chlorure de potassium, par exemple, une quantité telle qu'il y eût par litre 1 gramme de potasse (KO), ou pour le sulfate d'ammoniaque, qu'il y eût par litre 1 gramme d'ammoniaque (AzH^3), etc. Cette solution est versée lentement, goutte à goutte, sur la terre contenue dans l'allonge et qu'on a au préalable recouverte d'une couche de mèche de coton effilochée et mouillée avec la solution à examiner. On recueille, dans un vase jaugé de 1 litre, le liquide qui a traversé la terre et on s'arrête au moment où le volume de 1 litre est atteint; on mélange cette solution et on y détermine la proportion qui reste du principe fertilisant. Si la terre n'a pas de propriétés absorbantes, comme par exemple du sable siliceux pur, on retrouvera dans la solution autant de matière qu'il y en avait primitivement. Plus les propriétés absorbantes de la terre seront grandes, moins on

trouvera dans ce liquide de la substance envisagée, et cette proportion retenue par le sol sert de mesure à sa faculté d'absorption pour cette matière fertilisante.

Ce procédé ne repose que sur une convention, mais il peut servir à apprécier comparativement l'intensité de cette faculté pour les terres sur lesquelles on opère.

§ 2. — DÉTERMINATION DU POUVOIR ÉPURATEUR D'UN SOL (MÉTHODE FRANKLAND).

Le sol est incontestablement l'épurateur le plus parfait des eaux chargées de matières organiques ; aussi ingénieurs, savants et hygiénistes sont-ils tous d'accord pour reconnaître que le meilleur moyen de purifier les eaux d'égout, c'est de les répandre sur le sol de manière à les filtrer. Ces eaux laissent d'abord déposer les matières insolubles, puis elles pénètrent peu à peu dans la terre, se mettent en contact avec de l'oxygène et les ferments du sol, particulièrement le ferment nitrique ; les matières organiques qu'elles contenaient en solution sont brûlées. C'est grâce à ce phénomène de combustion lente que l'eau d'égout, après avoir traversé une couche de terre suffisante, est incolore, inodore, insipide, dépourvue de matières organiques, c'est-à-dire parfaitement pure.

Les terres arrosées à l'eau d'égout acquièrent une fertilité très grande ; l'épuration des eaux par filtration donne donc, tant au point de vue agricole qu'au point de vue de la salubrité, la plus heureuse solution du problème qui intéresse si vivement les grandes cités.

Tous les sols n'ont pas le même pouvoir épurateur, aussi convient-il toujours de déterminer expérimentalement quelle est la quantité d'eau d'égout qu'un cube de terre donnée peut purifier. On suit pour cela la méthode proposée par le docteur Frankland.

On place la terre à étudier dans un long tube vertical ayant 2 mètres de hauteur et environ 30 centimètres de diamètre, reposant dans une terrine dont le fond est occupé par une couche de gravier.

Pendant plusieurs semaines on verse tous les jours sur la terre une quantité connue et constante d'eau d'égout ; on analyse le liquide filtré. Si on ne trouve pas d'ammoniaque et pas de matières organiques, on élève la dose et on continue le régime d'arrosage pendant quelques semaines. On analyse à nouveau le liquide et on force successivement les quantités d'eau d'égout déversées jusqu'à ce qu'on arrive à la limite de l'épuration.

Il est très important que le cylindre de terre mis dans le tube représente exactement la succession des couches du sol naturel et l'on devra apporter la plus grande attention au prélèvement d'échantillon.

On connaît d'une part le cube de terre qui a servi dans l'expérience ainsi que le cube d'eau d'égoût, épuré chaque jour ; il est facile de connaître d'autre part la profondeur du sol destiné à l'irrigation. On a donc tous les éléments pour calculer la quantité d'eau d'égout qu'un hectare peut épurer journellement et annuellement.

Si, par exemple, 1 mètre cube épure par jour 25 litres d'eau d'égout, un sol semblable, de 2 mètres de profondeur, épurera par jour et par mètre carré, 50 litres

d'eau, soit pour 1 hectare 500 mètres cubes par jour et 182 000 mètres cubes par an.

Il est en outre indispensable de déterminer le temps suffisant pour l'épuration; il suffit pour cela de connaître la quantité d'eau que le sol est capable de retenir. Cette donnée s'obtient simplement en pesant le tube plein de terre avant l'introduction de l'eau, et en le pesant une seconde fois, après qu'il a été complètement imbibé et qu'il s'est égoutté. La différence des deux pesées donne le poids ou le volume d'eau fixée par le sol. Supposons qu'on ait constaté que 1 mètre cube de terre retient 150 litres d'eau et que le pouvoir épurateur soit de 25 litres; il est bien évident que le temps que l'eau met à traverser la couche de terre est représenté par le quotient $\frac{150}{25} = 6$ jours.

§ 3. — DÉTERMINATION DE LA FACULTÉ D'IMBIBITION DES TERRES.

La faculté d'imbibition des terres varie dans des proportions énormes et suivant des causes multiples; la principale cause est l'état de division des particules terreuses, qui influe sur les phénomènes capillaires auxquels est due l'adhérence de l'eau aux particules terreuses. Une cause presque aussi importante est la profondeur à laquelle on prélève l'échantillon. Dans les parties plus profondes, en vertu précisément de phénomènes capillaires, on peut trouver de plus grandes quantités d'humidité; enfin la profondeur du sol lui-même et la nature du sous-sol ont une influence des plus grandes : il est donc bien difficile de déterminer d'une manière absolue la faculté d'imbibition d'une nature de terre déterminée, puisque cette faculté varie avec chaque cas particulier envisagé. Il y a donc lieu de déterminer cette faculté pour les différents terrains d'un domaine.

Dans ce but, on choisit un moment où les pluies ont persisté pendant plusieurs jours; on laisse la terre se ressuyer pendant 24 heures et on prélève alors dans le champ un échantillon de terre dans les conditions qu'on emploie d'habitude pour ce prélèvement. Les diverses parties de terre réunies sont mélangées intimement à la pelle, on en prélève un échantillon de 1 kilogramme, après en avoir séparé les cailloux sur un tamis de 1 centimètre carré de mailles. On dessèche la terre à 100° et on prend le poids; l'on rapporte à 1 kilogramme de terre sèche la proportion d'humidité qu'on a trouvée.

Ce procédé est évidemment celui qui se rapproche le plus des conditions de la pratique agricole, et c'est cette donnée qui peut servir de base à l'agriculteur pour savoir quelle quantité d'eau la terre peut emmagasiner.

Mais on peut employer un autre procédé s'éloignant beaucoup des conditions de la pratique, qui permet de comparer les différentes sortes de terres entre elles, abstraction faite des conditions diverses dans lesquelles chacune est placée dans la nature. Ce procédé consiste à prendre un vase cylindrique en fer-blanc ayant 3 décimètres de hauteur et 1 décimètre de diamètre; le fond de ce cylindre est fermé soit par une toile métallique, soit par une plaque percée de trous. On remplit ce cylindre, préalablement taré, jusqu'aux bords, en laissant couler la terre avec une main de cuivre qui débite à mesure que la terre s'écoule, et l'on s'arrête

au moment où le vase est comble, puis on enlève ce qui dépasse le niveau supérieur du vase et l'on pèse le contenu. La terre avait d'ailleurs été séchée à 100°.

Sur cette terre on fait couler de l'eau goutte à goutte, après avoir placé à la surface de la terre, sur une hauteur de 1 centimètre, de la mèche effilochée et mouillée pour répartir l'eau d'une manière uniforme. On prolonge cette opération pendant assez longtemps, jusqu'à ce que des gouttes d'eau sortent à la partie inférieure du cylindre; il est même nécessaire de laisser cet écoulement inférieur se produire pendant quelques heures. Puis on cesse de verser de l'eau, on enlève la mèche de coton, sans y laisser adhérer de terre, on recouvre le cylindre d'une plaque de verre pour empêcher l'évaporation, on place le vase sur un triangle pour permettre l'égouttage et on laisse se ressuyer pendant 24 heures. A ce moment on pèse de nouveau; on a ainsi d'un côté la quantité de terre sèche, de l'autre la quantité d'eau qu'elle a retenue; on peut calculer cette quantité par rapport à 1 kilogramme de terre sèche.

§ 4. — MESURE DE L'HYGROSCOPICITÉ DES TERRES ET DE LEUR APTITUDE A LA DESSICCATION.

Ces deux propriétés ont une importance assez considérable au point de vue de la végétation; leur mesure cependant est très difficile, et les procédés que nous donnons ici ne doivent être regardés que comme conduisant à des évaluations très grossières.

On peut évaluer l'hygroscopicité, c'est-à-dire la faculté des terres de condenser la vapeur d'eau, en plaçant pendant plusieurs jours 10 grammes de terre séchée à 100° et étalée en couche mince sur une petite soucoupe, sous une cloche qui repose sur de l'eau et dont l'atmosphère se trouve ainsi saturée à la température de l'observation qu'il faut d'ailleurs maintenir sensiblement constante. L'augmentation de poids de la terre, après le séjour prolongé sous la cloche, donne une idée de l'hygroscopicité de cette terre à la température considérée.

Pour mesurer l'aptitude à la dessiccation, on pourrait opérer sur des terres contenant une même quantité d'eau et qu'on soumettrait à l'air libre dans les mêmes conditions et sous une surface égale; les pertes de poids produites dans un même temps pourraient servir de mesure à la faculté d'évaporation comparée de ces diverses terres, mais il nous semble plus rationnel de prendre les terres non pas au même degré d'humidité, mais au même degré de ressuyage, c'est-à-dire qu'on les prendra dans la partie supérieure du cylindre dans lequel on a déterminé la faculté d'imbibition. 50 grammes de terre sont placés sur une plaque métallique, ayant exactement 1 décimètre carré de surface et un rebord de 1 centimètre de hauteur. On étale uniformément la terre et on l'expose, comparativement avec les autres, dans un endroit couvert, mais où l'air circule librement; on pèse au bout de 4 heures.

Comme point de repère, on peut se servir d'un sable siliceux uniforme qu'on a passé d'abord au tamis de 5 dixièmes de millimètre d'écart de maille pour enlever les parties les plus grossières et ensuite au tamis ayant 4 dixièmes de millimètre de maille pour enlever les parties les plus fines. Ce qui reste sur ce dernier tamis, et qui est formé de particules ayant de 4 à 5 dixièmes de millimètre de diamètre,

est conservé pour l'usage. La faculté d'évaporation de ce sable siliceux est très grande, on peut la prendre comme point de repère correspondant à 100.

Les quantités évaporées comparativement par les terres envisagées, seront divisées par la quantité évaporée par le sable siliceux, le rapport multiplié par 100 donnera un chiffre que l'on peut regarder comme mesurant l'aptitude à la dessiccation de la terre.

§ 5. — COHÉSION, ADHÉRENCE ET RETRAIT DE LA TERRE.

Les propriétés de la terre qui ont trait à leur durcissement par la dessiccation, à leur adhérence aux instruments aratoires, au retrait qu'elles subissent, ne sont pas faciles à mesurer.

La mesure dynamométrique remplace ici avec avantage les procédés de laboratoire, et les essais faits avec cet instrument ont le grand avantage d'être exécutés dans le champ lui-même. En effet, la détermination de la cohésion et de l'adhérence des terres est surtout intéressante au point de vue du travail nécessité pour les labours; l'essai au dynamomètre fonctionnant avec la charrue permet de déterminer directement et avec une précision suffisante l'effort de traction qui est nécessaire au labourage.

Cependant on peut faire au laboratoire des essais qui permettent de comparer grossièrement les terres entre elles, au point de vue de la cohésion; on peut employer la méthode de Schübler, qui consiste à pétrir les terres avec une quantité d'eau telle qu'on puisse les façonner. On en fait alors des prismes à base carrée, ayant un côté de 2 centimètres et une longueur de 1 décimètre. Les prismes sont moulés dans une forme toujours identique et dans laquelle on les comprime de la même manière. Les prismes sont ensuite desséchés à l'air libre; lorsqu'ils sont secs, on en appuie les extrémités sur des supports fixes, et l'on attache à leur milieu un plateau de balance (fig. 28) d'un poids connu et peu élevé; on charge peu

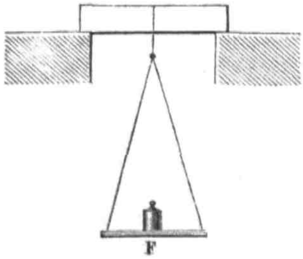


Fig. 28.

à peu le plateau de poids jusqu'au moment où l'on obtient la rupture du prisme. On note le poids, en y comprenant celui du plateau lui-même, et l'on répète cette expérience plusieurs fois sur des prismes façonnés avec la même terre. La moyenne des poids nécessaires à la rupture donne ce qu'on appelle la cohésion.

Les terres sont en général d'une cohésion d'autant plus forte qu'elles renferment plus d'argile, ou d'humates, ou des éléments plus fins. Les terres siliceuses, surtout lorsque les éléments dont elles sont formées sont grossiers, ont une cohésion beaucoup plus faible.

Pour déterminer l'*adhérence*, on peut employer une méthode également due à Schübler et qui est loin d'être parfaite ; elle consiste à pétrir la terre de manière à l'imbiber au maximum et à y appliquer un disque métallique, toujours le même, qui forme l'un des plateaux d'une balance. On l'applique de manière à produire une adhérence aussi forte que possible ; puis dans l'autre plateau de la balance on met peu à peu les poids, jusqu'au moment où l'adhérence est détruite. Les poids qu'il a fallu ajouter pour obtenir ce résultat servent de mesure à cette propriété.

Le *retrait* des terres par la dessiccation peut se déterminer en façonnant un cube de 5 centimètres de côté avec la terre mouillée au maximum d'imbibition ; on laisse sécher cette terre lentement à l'air, jusqu'à ce que son poids ne varie plus ; on en prend ensuite les dimensions linéaires et on calcule le volume. La différence entre le volume primitif correspond au retrait.

Tous les procédés, nous le répétons, sont bien loin de donner des résultats exacts.

§ 6. — DENSITÉ RÉELLE ET DENSITÉ APPARENTE DE LA TERRE VÉGÉTALE.

La densité réelle de la terre est une donnée qui n'est que d'un intérêt secondaire pour les agriculteurs ; cette densité se prend par les procédés en usage lorsqu'il s'agit de substances plus ou moins divisées. On emploie à cet effet la méthode du flacon :

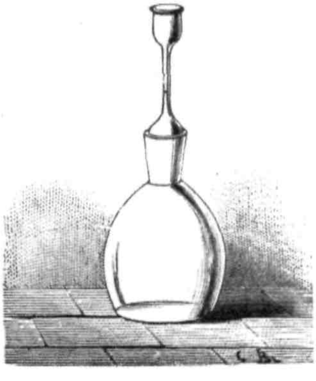


Fig. 29.

10 grammes de terre parfaitement sèche sont placés dans le flacon à densité ; avant de mettre le bouchon, avant aussi de remplir complètement le flacon avec de l'eau, il faut avoir soin d'enlever tout l'air adhérent aux particules terreuses ; on peut y parvenir en plaçant le flacon pendant quelque temps dans le vide produit par une machine pneumatique, jusqu'au moment où on ne voit plus aucune bulle se déga-

ger, ou bien encore en chauffant le flacon au bain de sable, de manière à le maintenir à l'ébullition pendant quelques minutes. Cette opération étant terminée, on remplit avec de l'eau le flacon, on place le bouchon, on essuie parfaitement à l'extérieur au moyen de papier buvard, on enlève le liquide qui dépasse le trait de jauge dans le tube étiré du bouchon, et on pèse, soit P ce poids. On vide le flacon et l'on prend son poids, lorsqu'il est rempli d'eau pure, dans les mêmes conditions ; on obtient un poids P'.

La densité est représentée par $\frac{10}{P+10-P'}$

Ce qui est bien plus important à connaître, c'est la densité apparente de la terre, c'est-à-dire son poids rapporté à l'unité de volume. Cette donnée n'a rien d'absolu, elle varie en effet suivant le degré de tassement de la terre, suivant son foisonnement, suivant la quantité d'humidité qui l'imprègne, suivant les particules organiques qui en augmentent le volume. Au point de vue des charrois, il est extrêmement important de connaître le poids du mètre cube de terre, et il conviendra, dans chaque cas particulier envisagé, de peser un volume déterminé, soit par exemple un double décalitre de terre, en introduisant cette terre dans le récipient, à la pelle et de la même manière qu'en l'introduisant dans le tombereau ; mais nous répétons ici que ces données ne s'appliquent qu'au cas particulier envisagé, puisque la proportion d'humidité fait varier le poids sans modifier sensiblement le volume.

Pour comparer les terres entre elles, au point de vue de leur poids apparent, il faut les amener à un degré de dessiccation qui rende cette opération comparable ; dans ce but, on laisse sécher les terres à l'air libre jusqu'au moment où leur poids soit devenu à peu près constant ; on remplit de terre un vase cylindrique d'un litre, de 1 décimètre de hauteur et dont les dimensions sont toujours les mêmes. On verse la terre au moyen d'une main de cuivre, en appuyant la main, pendant qu'on verse, sur le bord du vase ; il est important de faire tomber la terre toujours de la même hauteur, pour éviter un tassement plus grand, qui se produirait si la terre arrivait avec une vitesse de chute plus grande. Lorsque le vase est plein et comble, au moyen d'un instrument parfaitement plan, à arêtes droites, comme une règle ou un couteau, on enlève tout ce qui dépasse les bords du vase et on pèse son contenu. Le poids obtenu donne directement le poids du litre de terre.

§ 7. — MESURE DE L'ABSORPTION DE LA CHALEUR PAR LA TERRE.

La propriété qu'a la terre d'absorber la chaleur solaire a une influence considérable sur la rapidité de la végétation ; cette propriété varie surtout, toutes choses égales d'ailleurs, avec la coloration de la terre. Les terres les plus foncées absorbent plus de chaleur que celles qui ont une couleur plus claire. Lorsque la terre est humide, l'absorption des rayons calorifiques se traduit plus par l'évaporation de l'eau, que par l'élévation de la température. Il nous semble donc plus logique de n'étudier cette propriété que sur les sols préalablement amenés à l'état sec.

On peut déterminer directement sur le sol, par un temps chaud et sec, au moment où le soleil donne en plein, la température de la partie supérieure de la terre ;

pour cela, on enfonce un thermomètre horizontalement dans le sol, de manière à ce que le réservoir, qui sera fin et allongé, se trouve à près de 1 centimètre de la surface de la terre, c'est-à-dire, dans les parties les plus superficielles, qui aient pu se mettre en équilibre de température avec la surface qui reçoit directement les rayons solaires. Au bout d'un contact d'un quart d'heure environ, on lit la *température sans retirer le thermomètre*. Comme point de comparaison on se servira du thermomètre à boule noire, tel qu'il est employé dans les stations météorologiques sous le nom d'actinomètre. Cet instrument, lu au même moment, donnera une température que l'on peut regarder comme maxima pour l'intensité solaire du moment et à laquelle on attribuera la valeur de 100; comme point de repère inférieur on prendra au même lieu la température de la terre à l'ombre et on attribuera une valeur de 0 à ce chiffre. La différence entre la température à l'ombre et la température de l'actinomètre sera partagée *en* 100 parties, et l'excédent de la température du sol sur la température de la terre à l'ombre donnera un chiffre qui, multiplié par 100 et divisé par la différence entre les températures de l'actinomètre et de la terre à l'ombre, représentera la faculté d'absorption du sol pour les rayons calorifiques.

§ 8. — ANALYSE DE L'ATMOSPHÈRE DU SOL.

Les gaz qui sont confinés dans la terre ont une composition différente de celle de l'air normal; en général l'oxygène y est moins abondant et l'acide carbonique en proportion notable. Cet acide carbonique peut être regardé comme le résultat de la combustion des matières organiques; il ne se diffuse pas dans l'atmosphère à mesure de sa production, emprisonné qu'il est dans les interstices du sol. Le rôle de l'acide carbonique dans le sol est important; il opère la dissolution des principes fertilisants ajoutés, tels que les phosphates, et il attaque peu à peu les roches qui forment le sol, mettant ainsi en liberté les substances dont les racines des plantes peuvent s'emparer.

Dans certains sols, l'oxygène fait complètement défaut; ces sols sont stériles, les racines ne peuvent y vivre.

Il n'est pas très facile d'extraire du sol l'atmosphère qui y est confinée, sans y mélanger de l'air ordinaire; c'est au moyen d'un tube qui plonge dans le sol qu'on fait cette extraction; or, pour introduire ce tube, il faut faire un trou, et par suite l'air extérieur se mélange avec celui de la terre; d'un autre côté, quand on détermine une aspiration dans ce tube pour pomper l'air, on retire non seulement l'air du sol lui-même, mais encore les gaz appelés par l'effet de cette aspiration, qui peuvent venir en partie de l'air extérieur. Pour éviter ces deux inconvénients, on peut employer le procédé de M. Boussingault, qui consiste à faire un trou dans le sol à la profondeur à laquelle on veut faire la prise, à y introduire une pomme d'arrosoir qu'on a entièrement remplie de petits cailloux siliceux : on choisit la pomme d'arrosoir parce que par la disposition de ses trous elle permet de prélever l'air sur une certaine surface; l'aspiration étant ainsi répartie en un plus grand nombre de points et moins forte en chacun d'eux, et par suite l'appel d'air étranger risquant moins de se produire.

L'introduction des cailloux dans la pomme d'arrosoir n'a pour but que de diminuer le volume de celle-ci et par suite la quantité d'air ordinaire qu'on introduit au moment où on la pose. Cette pomme d'arrosoir porte un bouchon de caoutchouc (fig. 30) et un tube fin en verre. Une fois la pomme installée avec son tube à la

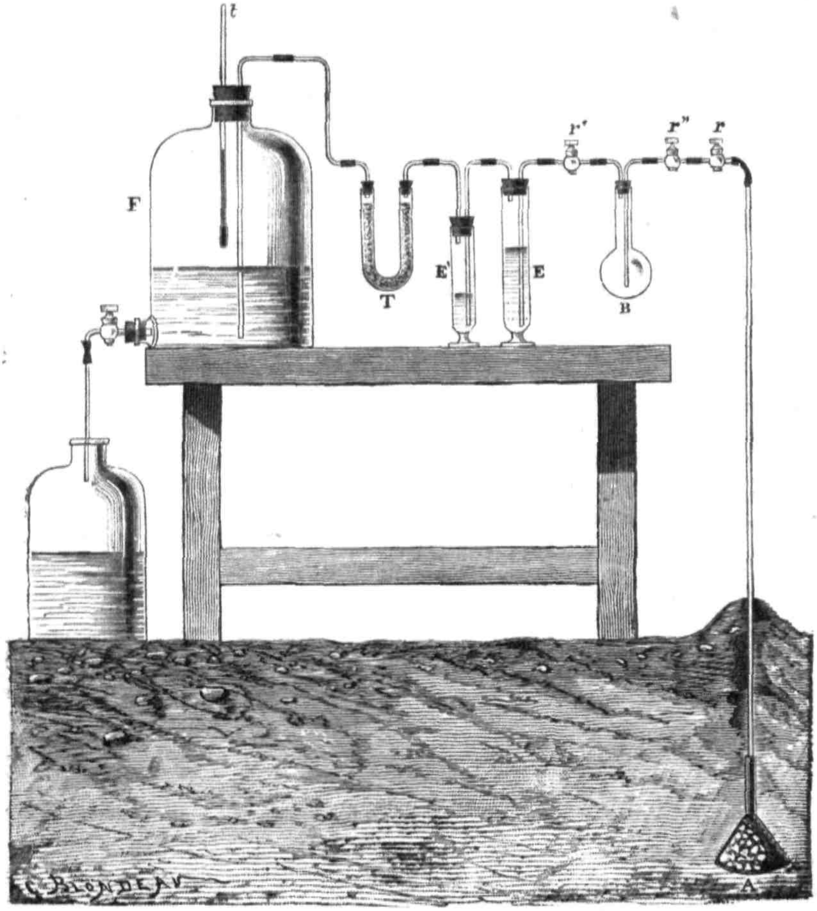


Fig. 30.

profondeur voulue, on remplit le trou de terre, en tassant autour du tube qui sort au-dessus de la surface du sol. Au moyen du robinet *r* on ferme l'extrémité libre de ce tube; ce n'est qu'au bout de quelques jours, lorsque l'endroit où la pomme a été enterrée et l'intérieur de la pomme elle-même ont pu se mettre en équilibre avec l'atmosphère proprement dite du sol, qu'on opère le prélèvement du gaz. On aspire alors très lentement, au moyen du flacon de Mariotte F qui porte un thermomètre *t* dans son bouchon, un volume de gaz variant de 5 à 50 litres qui passe successivement dans un petit ballon B dans lequel on a préalablement fait le vide,

puis dans deux éprouvettes E et E′ contenant de l'eau de baryte, et dans un tube à ponce potassée T. Il faut extraire environ 1 litre de gaz par heure ; au bout de trois ou quatre heures on peut regarder tout l'appareil comme purgé et le gaz qui passe comme étant réellement l'atmosphère du sol. A ce moment, sans cesser l'aspiration, on ferme les robinets r' et r'' ; le ballon est conservé pour l'analyse des gaz, comme on l'expliquera plus loin.

L'acide carbonique du sol a été arrêté dans la première éprouvette E, on filtre le carbonate de baryte formé et on le pèse après calcination. La seconde éprouvette E′ sert de témoin, la liqueur qu'elle renferme ne doit pas se troubler.

CHAPITRE V

PRÉLÈVEMENT DES ÉCHANTILLONS DE TERRE

Prélèvement dans le champ. — La première chose à faire lorsqu'on veut examiner une terre, c'est d'y prélever un échantillon qui représente aussi exactement que possible la moyenne du champ sur lequel on veut opérer. Si l'échantillon n'est pas pris avec les précautions nécessaires, l'analyse subséquente perd toute son importance ; il faut donc apporter au prélèvement de l'échantillon des soins aussi grands qu'à l'analyse elle-même.

Lorsqu'on veut examiner la terre d'un champ ou d'un domaine, il faut d'abord s'assurer que le champ ou le domaine est homogène dans toute son étendue. Si cette homogénéité n'existait pas, il faudrait diviser le domaine ou le champ en autant de parties qu'il y a de variations dans la constitution géologique, la fertilité et l'aspect physique, et sur chacune de ces parties prélever un lot qui sera analysé séparément. Il faudrait bien se garder de mélanger les divers échantillons de natures diverses, car leur mélange ne donnerait nullement la moyenne de la composition du champ.

Ceci étant dit, la division en parties variables étant au préalable établie, dans le cas de non homogénéité, on choisit 15 ou 20 points différents par hectare, disséminés de telle sorte que toute la surface soit représentée d'une manière proportionnelle. Une fois ces points déterminés, on nettoie avec une pelle la surface du sol, afin d'enlever avant le prélèvement de l'échantillon les débris qui pourraient accidentellement le recouvrir, tels que paille, feuilles mortes ou autres corps étrangers à la constitution du sol ; puis on pratique, à la bêche, une tranchée à parois verticales de 50 à 60 centimètres de longueur et de 40 centimètres de profondeur. La largeur de cette tranchée peut être de 20 à 30 centimètres ; on a eu soin de jeter de côté la terre qu'on a enlevée ; alors à la bêche et sur le bord de cette tranchée, on enlève un prisme à l'aide de la bêche et prenant comme base inférieure la limite à laquelle s'arrêtent les labours, soit en général 20 à 30 centimètres de la surface du sol. Il est important d'enfoncer la bêche bien horizontalement par la tranchée afin d'avoir le prisme aussi régulier que possible. On répète cette opération dans chacun des points qu'on a choisis et on réunit sur une bâche en toile ces lots de terre prélevés ; alors, à l'aide de la pelle, on les mélange aussi intimement que possible, et lorsque l'homogénéité est obtenue on prélève un

échantillon de 2 ou 3 kilogrammes, qu'on enferme dans un flacon ou dans une boîte métallique. Pendant le mélange à la bêche on écarte les pierres et les cailloux dont le volume dépasse celui d'une noix et on note leur proportion, relativement à la totalité du lot de terre prélevé. On a de plus examiné la grosseur de ces pierres, leur nombre, leur nature géologique et chimique. Une goutte d'acide chlorhydrique placée à la surface de chacun des cailloux montre par l'effervescence produite si l'on a à faire à du calcaire.

Lorsqu'on veut prélever un échantillon de *sous-sol*, on le fait au même endroit, mais en donnant à la tranchée une plus grande profondeur et en enlevant au préalable de la surface du sous-sol tout ce qui peut être considéré comme terre arable proprement dite. On procède d'ailleurs de la même manière en attribuant au sous-sol la profondeur déterminée par la longueur des racines qui s'y enfoncent.

Préparation de l'échantillon au laboratoire. — L'échantillon de terre prélevé est desséché à l'air libre, après que sur la terre telle quelle on a dosé l'humidité, par la dessiccation à 110° de 100 grammes de cette terre. Lorsque la dessiccation à l'air libre est terminée, on émiette le sol à la main afin de détruire les mottes ou les parties agglomérées qui ont pu se former; quand l'émiettement à la main est trop difficile, ce qui peut arriver pour des terres compactes, on divise dans un mortier, mais de manière cependant à ne pas écraser les parties pierreuses qui s'y trouvent. On prend 1 kilogramme de cette terre et l'on passe dans un tamis qui a 5 millimètres d'écartement de maille. Tout ce qui reste sur le tamis après qu'on a frotté à la main et émietté toutes les particules terreuses est considéré comme *gros cailloux;* on en prend le poids, on les traite par de l'acide chlorhydrique, on lave et l'on sèche. La différence entre le poids primitif et le poids après l'action de l'acide chlorhydrique donne la proportion de calcaire.

La terre passée au tamis de 5 millimètres est ensuite passée au tamis de 1 millimètre. Ce qui reste sur le tamis représente les éléments grossiers de la terre; nous l'appellerons le *gravier;* on y détermine comme précédemment la proportion de calcaire.

Enfin ce qui a passé au tamis de 1 millimètre est regardé comme de la terre proprement dite, sous le nom de *terre fine*, c'est sur elle que doit porter l'analyse.

Cas des terres très fortes. — Dans ce qui précède nous avons envisagé le cas où la terre se divise assez facilement, par l'émiettement à la main ou par une légère pression du pilon; mais certaines terres sont trop fortes et se prennent en masse trop dure pour que l'on puisse les diviser par ce moyen, sans risquer d'en pulvériser les éléments. Dans ce cas, il faut avoir recours à un autre mode opératoire; on prendra 1 kilogramme de cette terre préalablement séchée; sur un échantillon de 100 grammes, on déterminera l'humidité; le lot de 1 kilogramme est placé dans une terrine avec de l'eau ordinaire et bien délayé à la main. Cette bouillie est versée sur le tamis de 1 millimètre; on lave la terrine avec un peu d'eau, de manière à tout réunir sur le tamis, puis on continue à mallaxer à la main, sous un petit filet d'eau, de manière à faire passer toutes les particules ayant moins de 1 millimètre. La bouillie est coulée et reçue dans une grande terrine; lorsque malgré les frictions à la main le liquide qui passe est clair, on arrête l'opération.

Ce qui reste sur le tamis est séché, pesé et ensuite passé au tamis de 5 milli-

mètres; chaque lot est pesé séparément et examiné au point de vue de sa contenance en calcaire.

Quant à la terre fine passée avec l'eau, on la laisse déposer pendant vingt-quatre heures, on décante l'eau claire et on verse toute la bouillie, sans en perdre, dans une grande capsule dans laquelle on procède à la dessiccation jusqu'au moment où la matière est amenée à l'état de pâte liante. On peut sur cette masse, qu'on malaxe pendant longtemps à la main, de manière à la rendre parfaitement homogène et dont on a pris le poids, prélever l'échantillon destiné à l'analyse. Il est bien entendu qu'on aura à déterminer l'humidité de cette pâte par une dessiccation prolongée à 110°.

Cette séparation mécanique par le tamissage peut donc être effectuée dans tous les cas. On peut, si la terre n'est pas trop forte, essayer de faire passer le lot de 1 kilogramme de terre sèche au tamis de 1 millimètre. La terre fine qui a passé au tamis est conservée pour l'analyse. On termine la séparation des éléments grossiers en malaxant sous un petit filet d'eau.

TROISIÈME PARTIE

ROCHES

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE DES SILICATES PAR LA VOIE MOYENNE

§ I. — MÉTHODE DE M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

Les roches silicatées telles que les granites, les porphyres, les gneiss, etc., contiennent généralement les éléments suivants :

Silice,
Alumine,
Oxydes de fer et de manganèse,
Chaux,
Magnésie,
Potasse,
Soude.

Ces silicates ne sont pas directement attaquables par les acides ; pour en faire l'analyse, il faut au préalable les transformer en silicates basiques sur lesquels l'action des réactifs peut s'exercer. Nous prendrons pour exemple de dosage une roche feldspathique.

On commence par prendre un échantillon moyen en pulvérisant grossièrement une certaine quantité de substance ; lorsqu'on a ainsi obtenu un mélange homogène, on en pèse 3 grammes qu'on place dans un petit creuset de platine portant un couvercle et l'on chauffe au rouge blanc, au four Schlœsing, pendant un quart d'heure ; on pèse, après refroidissement, la masse fritée ; la différence de poids représente ce qu'on appelle la *perte au feu ;* c'est à l'eau combinée, à des traces

de fluor et de chlore qu'il convient d'attribuer généralement cette perte. La matière qui a été chauffée est ensuite transformée en poudre impalpable, d'abord au mortier d'*Abich* (fig. 31), ensuite au mortier d'agathe et passée au travers d'un petit

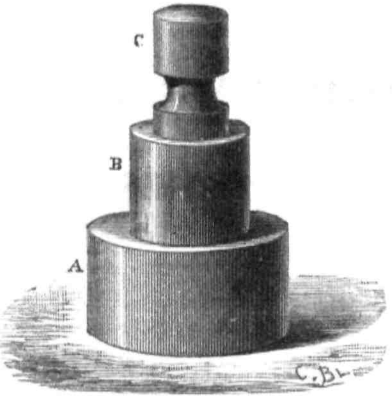


Fig. 31.

tamis de soie très fin. Cette matière pulvérisée est introduite dans un petit creuset de platine; on en prend 1 gramme à $1^{gr},20$; on pèse exactement après avoir pendant quelques instants porté au rouge le contenu du creuset afin d'en expulser l'eau hygrométrique. D'un autre côté, on pèse approximativement une

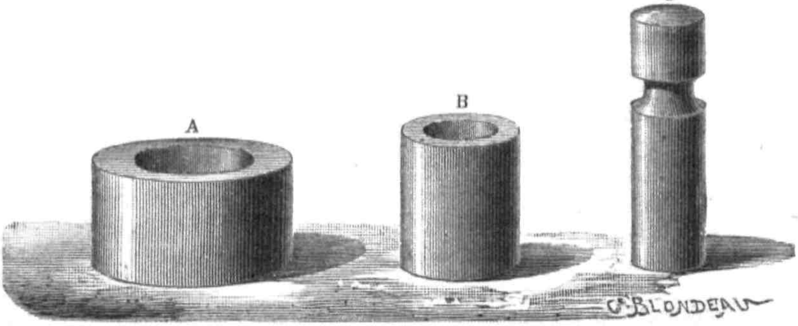


Fig. 31 *bis*.

quantité de carbonate de chaux pur, équivalant à 80 pour 100 de la matière à attaquer. On verse le carbonate dans le petit creuset sur la matière et l'on chauffe le tout au bain de sable à une température assez forte pendant dix minutes; on pèse de nouveau le creuset de platine : l'augmentation de poids donne exactement la quantité de carbonate de chaux ajoutée. Ceci fait, au moyen d'un fil de platine, on remue le contenu du creuset de manière à rendre la masse aussi homogène que possible, en ayant soin de ne perdre aucune partie du mélange et l'on porte le tout

au four Schlœsing, dans lequel on chauffe au blanc pendant un quart d'heure ; si l'opération a été bien conduite, le contenu du creuset est transformé en une masse vitreuse transparente ; on porte sur la balance et l'on obtient ainsi, en retranchant du poids total le poids du creuset, lequel doit toujours rester recouvert de son couvercle, le poids du silicate fondu correspondant à la quantité de silicate attaqué.

On détache le verre du creuset, en ayant soin de ne pas détériorer celui-ci ; le mieux est d'opérer en pressant le creuset avec les doigts sur tout son pourtour, de manière à détacher le verre ; il est d'ailleurs inutile d'enlever la totalité de celui-ci, puisque par le calcul on tiendra compte de la quantité de verre employée pour le dosage.

Ce verre est à son tour pulvérisé au mortier d'Abich, et ensuite au mortier d'agathe, jusqu'à ce qu'on ne sente plus crier la matière sous le pilon ; il est d'ailleurs utile de passer cette matière pulvérisée au tamis de soie ; la poudre obtenue est placée dans une capsule en platine à fond plat, munie de son couvercle ; on chauffe légèrement et l'on pèse.

Le silicate ainsi obtenu est basique et s'attaque facilement par les acides ; on l'imprègne d'eau en remuant avec une baguette de verre et l'on ajoute 10 centimètres cubes d'acide azotique pur, et l'on continue à remuer le tout en chauffant sur un bain de sable jusqu'à ce que la masse soit devenue homogène ; on retire la baguette de verre qu'on lave avec un peu d'eau et l'on chauffe au bain de sable, à une température peu élevée jusqu'à ce que la gelée qu'on a obtenue soit complètement desséchée ; puis on élève davantage la température jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide azotique et qu'il commence à se dégager des vapeurs nitreuses, ce qu'on constate facilement en soulevant légèrement le couvercle de la capsule. On laisse ce dégagement des vapeurs nitreuses se prolonger pendant quelques instants, afin que la température devienne uniforme dans toutes la masse, et l'on retire du feu.

Sur cette matière on ajoute 10 centimètres cubes d'une solution tiède et saturée d'azotate d'ammoniaque ; on remue avec une baguette de verre et l'on continue à chauffer au bain de sable ; on agite fréquemment la masse et l'on arrête l'action de la chaleur au moment où aucune odeur d'ammoniaque ne se perçoit plus dans la capsule. La matière doit être divisée au moyen de l'agitateur de manière à être imprégnée dans toute sa masse ; on ajoute 10 centimètres cubes d'eau, on remue ; on laisse déposer et l'on décante sur un petit filtre plat, en gardant dans la capsule la matière autant que possible. On lave une dizaine de fois au moins avec de l'eau chaude, employée chaque fois à raison de 5 centimètres cubes environ. Dans la capsule se trouvent la silice, l'alumine, le sesquioxyde de fer et le manganèse ; la solution contient la chaux, la magnésie et les alcalis.

Occupons-nous d'abord de la partie insoluble ; on la traite par 5 centimètres cubes d'acide azotique et 5 centimètres cubes d'eau ; on laisse digérer à chaud au bain de sable pendant une ou deux heures ; on filtre, en décantant sur le même filtre qui a reçu les lavages précédents et qui doit être aussi exempt de matière que possible ; on dissout ainsi l'alumine et l'oxyde de fer ; dans la solution qu'on évapore et qu'on calcine, on pèse le mélange, et l'on fait la séparation du fer et de l'alumine comme nous le dirons plus loin. S'il y a du manganèse, il se trouve mélangé à la silice à laquelle il communique une couleur noire. Si la silice est très peu colorée, il n'y

a pas lieu de procéder au dosage du manganèse; alors on n'a plus dans la capsule et sur le filtre que de la silice. On place le filtre dans la capsule, on dessèche doucement au bain de sable, on incinère le filtre avec précaution, de manière à ne pas entraîner de silice; on chauffe au rouge et l'on pèse la capsule toujours recouverte de son couvercle.

Il faut avoir grand soin de ne pas laisser la silice trop longtemps au contact de l'air, parce que, étant très hygrométrique, elle absorbe des quantités d'eau relativement grandes. Pour éviter cette cause d'erreur, on porte sur la balance la capsule encore chaude, on équilibre approximativement avec des poids en s'arrangeant de manière à faire la pesée définitive juste au moment où la capsule s'est refroidie à la température ambiante.

Si, au contraire, la silice est colorée en noir par du manganèse, qui s'y trouve toujours à l'état de bioxyde, il faut traiter d'abord par 2 ou 3 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, en ajoutant environ 1 décigramme d'acide oxalique en cristaux et chauffant quelques minutes au bain de sable. Le bioxyde de manganèse, transformé en protoxyde, se dissout dans l'acide sulfurique; on lave à l'eau, on décante toujours sur le même filtre, on évapore à sec la solution qui contient le sulfate de manganèse et l'on chauffe au-dessous du rouge, jusqu'à ce que l'excès d'acide sulfurique soit volatilisé. Si l'on n'a pas atteint la température du rouge, tout le manganèse est passé à l'état de sulfate de manganèse, qu'on pèse directement et qui sert à calculer le manganèse contenu dans la matière.

La silice est dosée après cette séparation comme nous venons de le dire plus haut.

Il est utile de vérifier la pureté de la silice; pour cela on ajoute dans la capsule de l'acide fluorhydrique additionné d'une goutte d'acide sulfurique et l'on chauffe au bain de sable; il ne doit rester aucun résidu appréciable.

Séparation du fer et de l'alumine. — Le mélange d'alumine et d'oxyde de fer, dont on a déterminé le poids, est repris dans la capsule même pour 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré; on chauffe au bain de sable jusqu'à ce que tout l'oxyde de fer soit dissous, on transvase le liquide dans un matras d'essayeur en lavant la capsule à plusieurs reprises avec de très petites quantités d'eau. Le fer se dose après avoir été ramené à l'état de protoxyde de fer par le zinc, au moyen d'une liqueur titrée de permanganate de potasse, en prenant les précautions que nous indiquons pour le dosage du fer dans les cendres végétales.

On calcule le fer à l'état de peroxyde et l'on retranche son poids de celui du mélange pesé précédemment; la différence entre les deux quantités représente l'alumine.

Il ne reste donc plus à s'occuper que de la partie dissoute dans l'azotate d'ammoniaque.

On commence par séparer la chaux au moyen d'une solution chaude et saturée d'oxalate d'ammoniaque, qu'on ajoute peu à peu en laissant chaque fois la liqueur se clarifier de manière à ne pas en mettre un trop grand excès. Il est utile d'employer l'oxalate en solution chaude et concentrée de manière à ne pas trop étendre la liqueur; on laisse déposer du jour au lendemain, et l'on décante sur un filtre en lavant le précipité dix ou douze fois avec de petites quantités d'eau tiède. Tout

l'oxalate de chaux doit être recueilli sur le filtre; on sèche, on incinère à part le filtre dans un petit creuset de platine et l'on y ajoute ensuite le reste de l'oxalate. On calcine au blanc pendant dix minutes dans le four Schlœsing. On obtient ainsi la chaux à l'état de chaux vive qu'on pèse rapidement, aussitôt qu'elle est refroidie.

Le liquide filtré est évaporé dans une capsule de platine, jusqu'à ce qu'il soit réduit en une matière sirupeuse; alors on place sur la capsule un entonnoir de verre qui y entre à peine, et l'on chauffe à une température assez élevée, sans cependant atteindre le rouge, afin de décomposer ou de volatiliser les sels ammoniacaux. L'entonnoir sur lequel peuvent se trouver des particules de matières projetées est lui-même chauffé à cette température, avec précaution, au moyen d'une lampe à alcool; après refroidissement, il est lavé avec quelques gouttes d'eau, qu'on fait tomber dans la capsule, puis on ajoute 2 ou 3 grammes d'acide oxalique cristallisé; on replace l'entonnoir sur la capsule et l'on chauffe avec précaution au rouge naissant, de manière à volatiliser tout l'acide oxalique, qui transforme toutes les bases en carbonates. On reprend par l'eau. La magnésie reste à l'état insoluble, soit à l'état de carbonate, soit à l'état libre; elle est quelquefois mélangée de traces de manganèse, ayant passé dans la solution, mais dont il n'y a pas, en général, lieu de se préoccuper. On recueille sur un petit filtre, on lave avec très peu d'eau froide; on sèche, on incinère et l'on pèse la magnésie à l'état libre.

La solution contient la potasse et la soude à l'état de carbonates; on y ajoute de l'acide azotique avec précaution et en évitant les projections; on évapore à sec et l'on traite par l'acide perchlorique; on continue le dosage de la potasse et de la soude comme on l'a décrit plus haut à l'occasion de l'analyse des engrais.

Par le calcul, on rapporte tous les éléments dosés à la totalité du verre obtenu par l'attaque au carbonate de chaux, en multipliant tous les résultats par le rapport du poids de ce verre au poids du verre employé pour l'analyse; du poids de la chaux trouvée on retranche celui de la chaux qu'on a ajoutée à l'état de carbonate, puis on multiplie les résultats par le rapport du poids du verre total au poids de la matière silicatée qu'on a employée pour l'attaque. On rapporte tous les résultats à 100 de cette dernière.

Préparation du carbonate de chaux pur. — Du marbre blanc est attaqué par de l'acide azotique employé de telle sorte que le marbre reste en excès; la solution d'azotate de chaux est évaporée à sec et ensuite chauffée dans un creuset au rouge naissant, de manière à dégager une certaine quantité de vapeurs nitreuses; de cette manière, l'alumine et l'oxyde de fer qui peuvent se trouver dans la masse deviennent insolubles; on reprend par l'eau et l'on fait bouillir pendant quelque temps; on filtre et l'on ajoute une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque jusqu'à cessation de précipité; la matière est jetée sur un entonnoir garni d'un tampon de coton et lavée à l'eau froide jusqu'à élimination complète des sels solubles, puis séchée et conservée dans un flacon bien bouché.

Ce carbonate doit, par la calcination au blanc, donner la quantité théorique de chaux.

§ 2. — FOUR DE M. SCHLŒSING, POUR CALCINER A HAUTE TEMPÉRATURE.

On emploie cet appareil dans les calcinations à haute température nécessitées dans *l'attaque des silicates*; mais comme dans une foule de cas il peut être utile de se servir de ce précieux instrument, nous en donnons une description détaillée, dont nous empruntons certaines parties aux publications de M. Schlœsing.

Un dispositif particulier qui réalise la production d'une très haute température, comprend un chalumeau à air et gaz d'éclairage et un four; son maniement est simple et facile et rend les plus grands services aux analystes.

Les appareils de chauffage au gaz d'éclairage ne permettent pas, en général, d'obtenir une température très élevée, à peine permettent-ils d'atteindre la température du blanc naissant. Le système que nous décrivons ici permet de tirer un bien meilleur parti de l'emploi du gaz et d'atteindre à des températures qui vont jusqu'à la fusion du platine. Les conditions principales à remplir sont les suivantes : 1° Combustion sans excès d'air ni de gaz accomplie en totalité dans l'espace à chauffer; 2° Vitesse des gaz enflammés assez grande pour maintenir la température élevée, malgré les pertes par les enveloppes, ou toute autre déperdition de chaleur. Les conditions sont réalisées par le dispositif suivant, qui consiste en un chalumeau à gaz d'éclairage et air (fig. 32). L'air est injecté dans un tuyau de cuivre

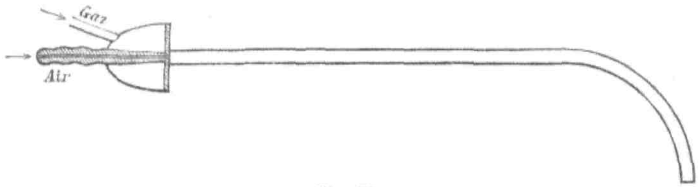


Fig. 32.

de 3 à 4 décimètres de longueur par un bout de tube; 1 ou 2 tubulures latérales soudées sur un manchon un peu en arrière de l'orifice laissent arriver le gaz d'éclairage, qui est aspiré par le courant d'air et s'y précipite.

Le gaz et l'air se mêlent intimement pendant le parcours dans le tuyau et viennent brûler à l'extrémité. Le débit de gaz est réglé par un robinet, celui de l'air par la pression déterminée au moyen d'un soufflet, insufflant l'air avec régularité. Le dard enflammé pénètre dans une enveloppe réfractaire à laquelle il s'ajuste exactement de manière à ne pas entraîner d'air extérieur, et la combustion s'accomplit tout entière dans un espace resserré en y produisant une température extrêmement élevée. On s'arrange de manière à ce que la flamme soit à peine oxydante ou à peine réductrice, c'est-à-dire qu'elle contienne autant que possible les quantités théoriques de gaz d'éclairage et d'oxygène. Il est facile de voir si la flamme est oxydante ou réductrice, en y introduisant une lame de cuivre; si la flamme est réductrice, le cuivre reste brillant; si elle est oxydante, il se recouvre d'une couche d'oxyde de cuivre. On peut faire varier suivant les besoins les dimen-

sions du chalumeau et celles de l'enveloppe; cette dernière peut être en briques réfractaires ou mieux encore en briques de magnésie.

Deux briques sont taillées en creux de manière à former chacune la moitié des logements du creuset; ces briques sont réunies et fixées extérieurement par du fil de fer (fig. 33); elles reposent sur une aire constituée par deux briques à plat juxta-

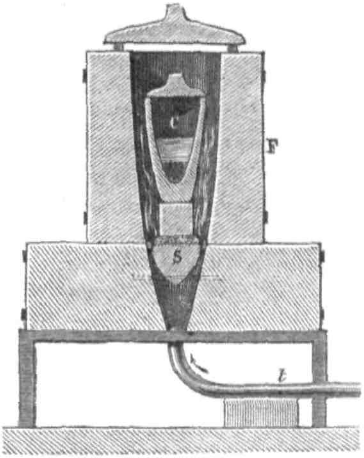


Fig. 33.

posées, placées sur un support en fer et laissant entre elles une cavité, par laquelle arrive le jet de gaz. Ce jet vient s'épanouir sur un petit cône S en terre réfractaire situé devant l'orifice du chalumeau, supporté par une petite tige de fer et maintenu latéralement par des petites calles en magnésie. Le creuset C repose sur un fromage qu'on sépare du cône S par un peu de grès en poudre pour empêcher la soudure des deux pièces, après la chauffe; la flamme s'échappe du four par l'intervalle compris entre le couvercle et l'enveloppe F. Ces dispositions s'appliquent surtout lorsqu'on veut chauffer des quantités un peu importantes de matière. Mais on peut en adopter d'autres pour l'analyse, alors qu'on n'a à chauffer que des creusets de petites dimensions et de petites quantités de matière.

Le four qu'on emploie à cet effet se compose de trois petites briques carrées en magnésie posées à plat les unes sur les autres; ces briques sont percées de trous convenables qui forment un logement pour l'extrémité du chalumeau et pour un petit creuset de platine renfermant la matière à calciner et placé sur un fromage de magnésie. Le tout repose sur une brique réfractaire par l'intermédiaire de petites cales en magnésie; la flamme fournie par le chalumeau s'étale sur le creuset, l'enveloppe et sort tout au fond du four par l'espace libre ménagé par les cales.

Pour que cette disposition porte la température le plus haut possible, il faut que les contacts des gaz chauds avec le platine et avec l'enveloppe du four se renouvellent très activement, c'est-à-dire que la vitesse d'échappement de la flamme tout autour du creuset soit très grande. Dans ce but la distance des parois du creuset à l'enveloppe de magnésie est réduite à 3 millimètres environ. Dans ce dispositif on

fait arriver la flamme par le haut, ce qui est beaucoup plus simple. Cet appareil permet, dans l'espace de peu de minutes, de transformer en chaux caustique frittée le carbonate de chaux obtenu dans une analyse ou encore de fondre en un verre parfaitement homogène un mélange d'un silicate avec un fondant tel que la chaux. C'est ce dernier dispositif qu'il convient donc d'adopter pour l'attaque des silicates dans la méthode de la voie moyenne.

CHAPITRE II

DÉTERMINATION DES ÉLÉMENTS FERTILISANTS

Les terres ne sont à proprement parler que le résultat de la désagrégation des roches et elles tiennent de la composition de celles-ci. Si donc une roche est pauvre en acide phosphorique ou en tel autre élément fertilisant, la terre qu'elle formera sera également pauvre; au point de vue de la géologie agricole, il y a donc intérêt à déterminer les principes fertilisants contenus dans les roches. Cette recherche ne peut pas se faire facilement dans la méthode que nous avons décrite sous le nom de méthode de la voie moyenne, parce que les proportions sur lesquelles on opère sont en général trop faibles pour que l'on puisse déterminer la présence de petites quantités de matières fertilisantes, dont le rôle au point de vue agricole est très considérable. Il convient donc d'opérer un dosage spécial sur une plus grande quantité de matière, chaque fois qu'on a intérêt à déterminer ces corps. Nous nous bornerons à décrire la recherche de l'acide phosphorique, de la chaux et de la potasse.

§ I. — DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

Supposons le cas d'une roche volcanique. Après avoir prélevé un échantillon moyen en pulvérisant grossièrement plusieurs morceaux de roche, on en prend une petite quantité, soit 6 à 8 grammes, on la broie finement au mortier d'acier (fig. 31) et on la passe au tamis de soie. On remet dans le mortier les parties qui restent sur le tamis et on continue la pulvérisation jusqu'à ce que l'on ait obtenu 5 grammes de poudre fine. Ces 5 grammes sont mélangés avec 15 grammes d'un mélange de carbonates alcalins secs et purs et qui contient 53 de carbonate de soude pour 69 de carbonate de potasse, c'est-à-dire dans le rapport des équivalents. Ce mélange doit être absolument exempt d'acide phosphorique; on s'en assure au préalable en en prenant 20 grammes, qu'on traite par un excès d'acide azotique et qu'on additionne ensuite de la solution de molybdate d'ammoniaque dans l'acide nitrique dont nous avons donné la composition. Ce réactif ne doit donner aucun précipité; étant ainsi sûr de la pureté de son réactif, on incorpore les 5 grammes de roche pulvérisée à 15 grammes du mélange alcalin, en ayant soin de faire un produit homogène On met le tout dans un creuset de platine assez grand, qu'on

recouvre de son couvercle. On chauffe d'abord au rouge, puis on élève la température de manière à obtenir la fusion. Si celle-ci ne se produisait pas sur un bec de Bunsen, il faudrait avoir recours au chalumeau de M. Schlœsing. On maintient la fusion pendant quinze à vingt minutes, en agitant de temps en temps le mélange avec un fil de platine. Au bout de ce temps, on arrête, on fait refroidir rapidement en plongeant le fond du creuset dans de l'eau froide, puis on détache le verre adhérent au creuset, on pulvérise celui-ci très finement, on le verse dans une capsule de platine et on l'attaque par de l'acide nitrique, qu'on introduit peu à peu, de manière que le dégagement d'acide carbonique ne fasse pas déborder le liquide. On laisse digérer pendant plusieurs heures à chaud avec de l'acide azotique en excès, puis on évapore à sec au bain de sable; le résidu est repris par 20 centimètres cubes d'acide azotique additionné de 10 centimètres cubes d'eau. On laisse digérer à chaud et on filtre. Toute la silice reste sur le filtre, et dans le liquide filtré se trouvera l'acide phosphorique, en ajoutant à ce liquide le réactif molybdique; comme s'il s'agissait du dosage de l'acide phosphorique dans une terre, on précipite le phospho-molybdate d'ammoniaque, qu'on recueille sur un double filtre et qu'on pèse avec toutes les précautions qui sont indiquées plus haut.

§ 2. — DOSAGE DE LA CHAUX.

Pour doser la chaux dans une roche on peut attaquer celle-ci, comme dans le cas précédent, par un mélange de carbonate de potasse et de soude dans la proportion des équivalents, après avoir réduit la roche en poudre très fine. On traite également par l'acide nitrique en évaporant à sec pour éliminer la silice. En reprenant ensuite par l'acide et l'eau, on dissout la chaux. On neutralise par l'ammoniaque en faisant bouillir pour précipiter le fer et l'alumine, et dans la liqueur filtrée on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate de chaux qui se forme est recueilli comme dans un dosage ordinaire.

Dans le cas où il y aurait des phosphates, il est préférable, une fois la neutralisation par l'ammoniaque obtenue, d'aciduler la liqueur par l'acide acétique avant d'ajouter l'oxalate. On a alors la certitude d'avoir toute la chaux.

Lorsque la roche est riche en chaux, on peut la doser dans le cours même de l'opération par la voie moyenne, en retranchant de la chaux totale trouvée celle qu'on a ajoutée pour l'attaque à l'état de carbonate.

§ 3. — DOSAGE DE LA POTASSE.

Lorsque la potasse est abondante, comme dans la plupart des roches feldspathiques, elle peut se déterminer dans le cours des opérations par la voie moyenne, ainsi que nous l'avons expliqué. Mais le plus souvent elle se trouve en minimes proportions, et il faut alors opérer sur de plus grandes quantités de matière; on ne peut pas dans ce cas attaquer par le mélange de carbonate de soude et de carbonate de potasse. On ne peut pas non plus employer du carbonate de soude seul,

parce que le dosage de la potasse serait rendu très difficile à cause des grandes quantités de soude introduites. Dans ces conditions, le mieux est de faire un traitement au carbonate de chaux comme s'il s'agissait de l'attaque par la voie moyenne, mais en opérant sur des quantités de matières plus considérables. Le verre obtenu est broyé et traité par l'acide azotique, on évapore à sec et on chauffe jusqu'au voisinage du rouge, aussi longtemps qu'on voit se dégager des vapeurs nitreuses, puis on reprend par l'eau, qui dissout la potasse en laissant à l'état insoluble le fer, l'alumine et la plus grande partie de la chaux. La solution est additionnée d'un excès d'eau de baryte, puis de carbonate d'ammoniaque. On continue le dosage comme dans le cas d'une terre.

§ 4. — ATTAQUE DES ROCHES PAR L'ACIDE FLUORHYDRIQUE.

Au lieu d'attaquer les roches par les carbonates alcalins ou par la chaux, on peut se servir de l'acide fluorhydrique, qui élimine la silice à l'état de fluorure de silicium et qui dégage ainsi les bases. L'acide fluorhydrique qu'on emploie doit être fumant et ne pas laisser de résidu lorsqu'on l'évapore. Il doit être conservé dans des flacons en argent ou en gutta-percha, et les réactions auxquelles on l'emploie doivent s'opérer dans des vases en platine. Au lieu d'acide fluorhydrique, on peut employer le fluorhydrate d'ammoniaque, qui est ordinairement plus pur. Ce procédé s'applique en général aux roches silicatées et peut être pratiqué concurremment avec la voie moyenne.

Le minérai est d'abord pulvérisé finement, puis chauffé au rouge dans un creuset de platine. On le pulvérise à nouveau au mortier d'agate et on en prend un poids de 1 à 2 grammes qu'on place dans une capsule de platine et qu'on arrose de 6 à 8 centimètres cubes d'acide fluorhydrique fumant; on laisse digérer à chaud pendant un quart d'heure, après avoir délayé la matière avec un fil de platine; puis on ajoute 2 à 3 centimètres cubes d'acide sulfurique, qu'on a au préalable additionné de son volume d'eau. On chauffe d'abord au bain de sable jusqu'à ce que tout l'acide fluorhydrique soit volatilisé, puis plus fort, de manière à chasser l'acide sulfurique. La masse est reprise à chaud par de l'acide chlorhydrique; si celui-ci laisse un résidu, on décante la partie soluble, on dessèche ce résidu et on le traite une seconde fois par les acides fluorhydrique et sulfurique. On reprend de nouveau par l'acide chlorhydrique et dans ces liqueurs réunies on peut doser les bases, alumine et oxyde de fer, chaux, magnésie, potasse et soude, d'après les procédés ordinaires. Nous n'envisagerons que le cas du dosage de la chaux et de la potasse.

Le liquide acide est additionné d'ammoniaque, porté à l'ébullition et filtré; on y ajoute de l'oxalate d'ammoniaque pour précipiter la chaux qu'on recueille et qu'on pèse à l'état de carbonate. Après la séparation de la chaux, on évapore à sec la liqueur qui contient la potasse ainsi que beaucoup de sels ammoniacaux; on chauffe assez fortement pour volatiliser ceux-ci, en portant vers la fin la température pendant quelques minutes jusqu'au rouge sombre. On reprend par l'eau et on additionne d'un petit excès d'eau de baryte; puis, après filtration, de carbonate d'ammoniaque; on fait bouillir quelques minutes, on filtre de nouveau et on évapore à

sec. Les sels ammoniacaux sont détruits par l'eau régale et la potasse est dosée à l'état de perchlorate.

La méthode d'attaque par l'acide fluorhydrique peut servir à doser tous les éléments des roches; mais la silice s'obtient toujours par différence.

En substituant le fluorhydrate d'ammoniaque à l'acide fluorhydrique, il faut ajouter de l'acide sulfurique qui provoque la réaction.

QUATRIÈME PARTIE

CENDRES VÉGÉTALES

ANALYSE COMPLÈTE D'UNE CENDRE VÉGÉTALE

§ I. — PREPARATION DES CENDRES.

Il est indispensable, dans toute incinération, d'éviter une température trop élevée, ainsi que les courants d'air ; dans l'un et l'autre cas on s'expose à perdre des quantités appréciables des éléments des cendres, soit par volatilisation, soit par entraînement mécanique. On s'aperçoit facilement de l'effet ainsi produit en examinant des tuyaux de poêle ou même des vases simplement posés sur des charbons allumés ; on voit leur surface se recouvrir d'un enduit blanc contenant de grandes quantités de potasse ; cet effet est plus frappant encore lorsqu'on opère sur des matières végétales, qui donnent en brûlant un grand dégagement de gaz.

Dans la plupart des cas on peut se contenter de placer la matière, à l'état de fragments plutôt qu'à l'état de poudre fine, dans une capsule de platine qu'on chauffe dans un moufle au rouge sombre ; dans ce cas, il reste toujours une certaine quantité de charbon mélangé aux cendres. Mais on peut procéder à l'analyse malgré la présence de ce charbon, dont on détermine d'ailleurs la proportion en opérant sur une partie des cendres qu'on traite par de l'acide azotique étendu et qu'on lave ; le résidu insoluble, formé de silice et de charbon, est séché, pesé, incinéré et pesé de nouveau. La différence de poids donne la proportion de charbon contenue dans le poids de cendres employé.

Cependant, lorsqu'on veut éviter toute déperdition par les causes signalées plus haut, il convient d'opérer l'incinération par une méthode due à M. Schlœsing et qui met complètement à l'abri de cette cause d'erreur.

Dans ce but on place la matière dans une grande nacelle de platine (fig. 34), qui est formée par une lame de platine dont on fait un demi-cylindre et dont l'une des extrémités est relevée. La nacelle est placée dans un gros tube de porcelaine,

qu'on dispose sur une grille à gaz à laquelle on a donné une légère inclinaison. — En arrière de la nacelle on met un tampon d'amiante assez fortement tassé ; des bouchons traversés par des tubes de verre ferment les deux extrémités du tube.

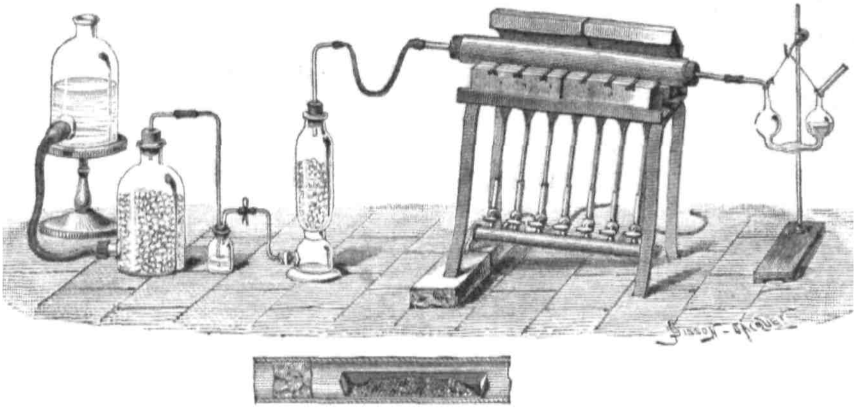


Fig. 34.

Avant de chauffer le tube on remplit tout l'appareil d'acide carbonique débarrassé de toute trace d'acide chlorhydrique ou d'autres acides par le passage sur du bicarbonate de soude concassé, contenu dans une éprouvette. L'autre extrémité du tube porte un récipient auquel on peut donner la forme d'un tube de Will.

L'appareil étant rempli d'acide carbonique, on chauffe le tube modérément, mais sans atteindre la température du rouge sombre, et on continue à faire passer le courant de gaz bulle à bulle, afin d'éviter un entraînement. Cette opération qui se produit à l'abri de l'air a pour effet de donner naissance à des hydrocarbures gazeux ou liquides, qui, entraînés par le courant gazeux, viennent se condenser en partie à l'extrémité inférieure du tube et s'écoulent dans le tube de Will.

Au bout d'un certain temps, plus ou moins long suivant la matière sur laquelle on opère, les produits goudronneux cessent de se dégager ; il est facile de voir par les gaz qui sortent du tube de Will si ce point est atteint ; on supprime alors le courant d'acide carbonique et on le remplace par un courant lent et continu d'oxygène, sans élever la température. Dans le courant d'oxygène la combustion s'accomplit à basse température ; lorsque la combustion est complète, ce qui a lieu quand l'oxygène sort par le tube de Will, on arrête l'opération en éteignant le feu et en continuant à faire passer un courant très lent d'oxygène jusqu'à ce que le refroidissement soit complet. L'oxygène a été desséché par son passage sur de la ponce sulfurique.

La nacelle retirée du tube au moyen d'un crochet est introduite dans un tube de verre bouché dans lequel elle est pesée.

Les cendres ainsi préparées ne contiennent généralement pas de charbon ; il est donc inutile de leur faire subir la correction que nous avons effectuée sur les matières incinérées à l'air libre.

Certaines substances, comme les graines de céréales par exemple, décrépitent

lorsqu'on les chauffe ; il faut au préalable les carboniser dans un vase fermé avant de procéder à leur incinération. Pour cela, on le met dans un grand creuset de platine muni d'un couvercle fermant assez hermétiquement pour que ces matières *ne puissent plus être projetées au dehors.*

D'autres substances sont trop volumineuses pour qu'on puisse en introduire une certaine quantité dans la nacelle. Dans ce cas aussi on les carbonise au préalable dans un vase clos, tel qu'un creuset de terre muni de son couvercle, en ayant soin de ne pas atteindre le rouge sombre et de n'enlever aucune parcelle du creuset, lorsqu'on sort la matière.

Si l'on a besoin de préparer de grandes quantités de cendres, on peut disposer la matière dans un fourneau en terre bien nettoyé, en allumant en dessous avec un bec de gaz, qu'on laisse brûler jusqu'à ce que la matière soit bien enflammée. On peut activer cette incinération en adaptant un tuyau de poêle sur le dôme du fourneau et en remuant de temps en temps la masse charbonneuse ; seulement, dans ce cas les cendres contiennent une quantité notable de charbon et on s'expose à perdre une certaine quantité des éléments les plus volatils, tels que les chlorures alcalins.

Dans certains cas, lorsqu'on tient spécialement à doser le chlore, il importe de se prémunir contre une cause d'erreur assez importante. Si en effet on fait l'incinération de matières riches en acide phosphorique qui donnent des cendres contenant des phosphates acides, il arrive que les chlorures sont partiellement décomposés et que la quantité de chlore dosé soit inférieure à celle qui existait réellement dans la substance ; tel est le cas des graines de céréales, et même des graines en général.

Pour éviter cet inconvénient, il faut ajouter à la matière, avant l'incinération, une base capable de saturer l'acide phosphorique à excès, pour l'empêcher de réagir sur les chlorures. Dans ce but on humecte avec une solution à 5 pour 100 de carbonate de soude exempt de chlore, de façon à imprégner toute la masse sans cependant l'amener à l'état de pâte. On dessèche ce mélange et on l'incinère dans les conditions habituelles.

Dans les cendres, les matières à déterminer, pour avoir leur composition complète, sont les suivantes :

Acides : ac. carbonique.
— — sulfurique.
— — phosphorique.
— chlore.
— silice.

Bases : oxyde de fer.
— — d'alumine.
— — de manganèse.
— chaux.
— magnésie.
— potasse.
— soude.

§ 2. — DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE EN VOLUME.

Le dosage de l'acide carbonique se fait en dégageant le gaz par un acide fixe et en le recueillant dans une cloche graduée ; on emploie à cet effet l'appareil suivant, dû à M. Schlœsing.

Un ballon B de 200 centimètres cubes, dont le col est légèrement étiré (fig. 35),

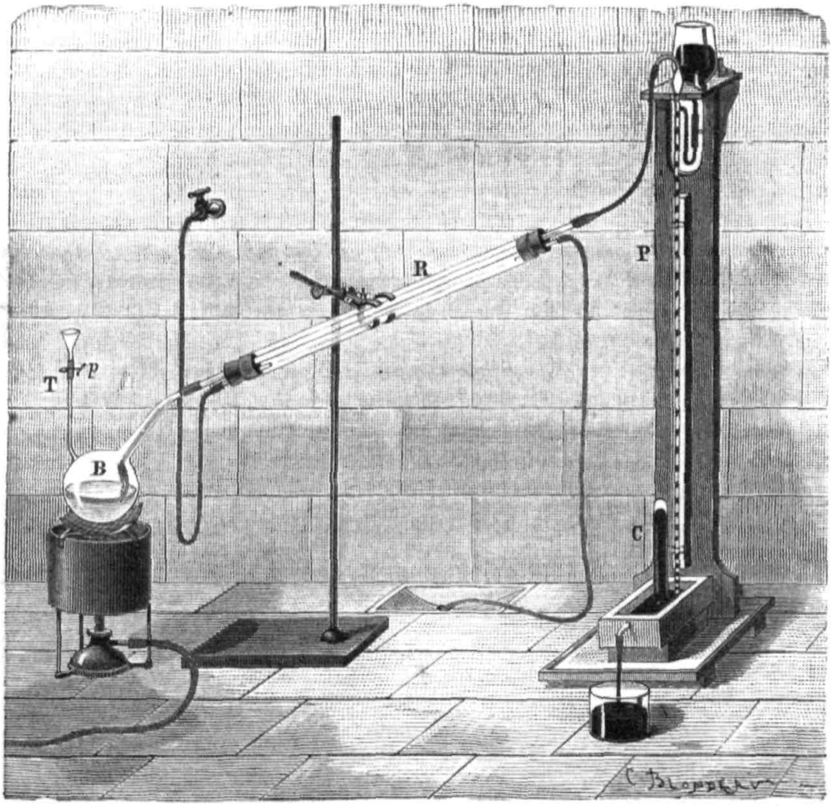


Fig. 35.

est relié à un petit réfrigérant R au moyen d'un caoutchouc pouvant tenir le vide. Sur ce ballon on a soudé un tube T qui porte un petit entonnoir fixé à son extrémité par un tube de caoutchouc épais qui laisse un intervalle de 3 centimètres entre le bout du tube et celui de l'entonnoir. Une pince *p* est placée sur le caoutchouc et fait office de robinet ; l'autre extrémité du réfrigérant est adaptée à une trompe à mercure P.

Pour faire le dosage on introduit dans le ballon 1 gramme de cendres et 30 centimètres cubes d'eau, et on fait le vide au moyen de la trompe. On peut activer le

départ de l'air en maintenant à l'ébullition le contenu du ballon, tout en faisant passer un courant d'eau froide dans le réfrigérant. Lorsque l'air est extrait, on place une cloche graduée C sur l'extrémité de la trompe et en même temps on fait entrer dans le ballon, par l'entonnoir, et en desserrant la pince, 20 centimètres cubes d'acide azotique étendu au quart. Il faut avoir soin, avant de commencer à faire le vide, de remplir d'eau la douille et l'entonnoir ; de même en laissant couler l'acide azotique, on s'arrange, en serrant la pince, de manière à laisser la douille de l'entonnoir remplie de liquide et à empêcher ainsi l'introduction de l'air. Avant de faire tomber l'acide, on a arrêté l'écoulement du mercure dans la trompe et l'acide est d'ailleurs introduit graduellement, afin d'éviter un dégagement tumultueux d'acide carbonique qui pourrait projeter la matière dans le réfrigérant. L'acide étant introduit en totalité, on fait de nouveau marcher la trompe et l'on recueille le gaz sous la cloche. Vers la fin de l'opération, on fait bouillir le contenu du ballon pour chasser les dernières portions d'acide carbonique. Tout le gaz est ainsi recueilli dans la cloche, dans laquelle, si le réfrigérant a fonctionné convenablement, il n'a pas dû passer des quantités d'eau appréciables.

Le gaz recueilli dans la cloche est de l'acide carbonique; cependant il peut arriver qu'il soit mélangé de petites quantités d'air, surtout si les appareils n'ont pas été montés avec tout le soin désirable ; il faut donc lire le volume total de ce gaz, *absorber par la potasse l'acide carbonique, lire ensuite le volume restant* qu'on retranche du volume primitif, après avoir fait toutes les corrections de température et de pression; la différence donne le volume d'acide carbonique, qu'il suffit de multiplier par le poids du centimètre cube de ce gaz pour l'exprimer en poids. Exemple :

Volume total.	$27^{cc},5$
Hauteur du mercure dans la cloche (contre-pression).	45 millimètres.
Pression barométrique (ramenée à 0°).	765 —
Température	17°
Tension de la vapeur d'eau à 17°.	$14^{mm},4$

En appliquant la formule :

$$V_0 = 275 \times \frac{765 - (45 + 14.4)}{760} \times \frac{1}{1 + 17 \times 0.00366}$$

On introduit 1 centimètre cube de solution de potasse caustique concentrée; on agite la cloche pour favoriser l'absorption, et, lorsque le volume ne diminue plus, on procède de nouveau à la lecture :

Volume final	$4^{cc},3$
Hauteur du mercure de la cloche (contre-pression).	103 millimètres.
Pression barométrique ramenée à 0°.	765 —
Température.	17° —

La formule devient :

$$V'_0 = 4^{cc},5\,\frac{765 - (103 + 14.4)}{760} + \frac{1}{1 + 17 \times 0,00366} =$$

$$V_0 - V'_0 = \text{acide carbonique.}$$

En multipliant par $1^{mg},977$, on obtient en poids l'acide carbonique contenu dans 1 gramme de cendres.

Potasse pour le dosage d'acide carbonique. — On dissout 700 grammes de potasse caustique dans le moins d'eau possible ; on ajoute 70 grammes de baryte préalablement hydratée et délayée dans très peu d'eau ; on complète le volume à 1 litre ; on agite de temps en temps et on laisse le dépôt au fond du flacon. Cette potasse absorbe l'acide carbonique avec une énergie beaucoup plus grande.

§ 3. — DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE EN POIDS.

On peut encore employer une méthode qui consiste à fixer l'acide carbonique sur la potasse, dont l'augmentation de poids indique la quantité d'acide carbonique ; nous donnons (fig. 36) l'appareil employé par M. Schlœsing.

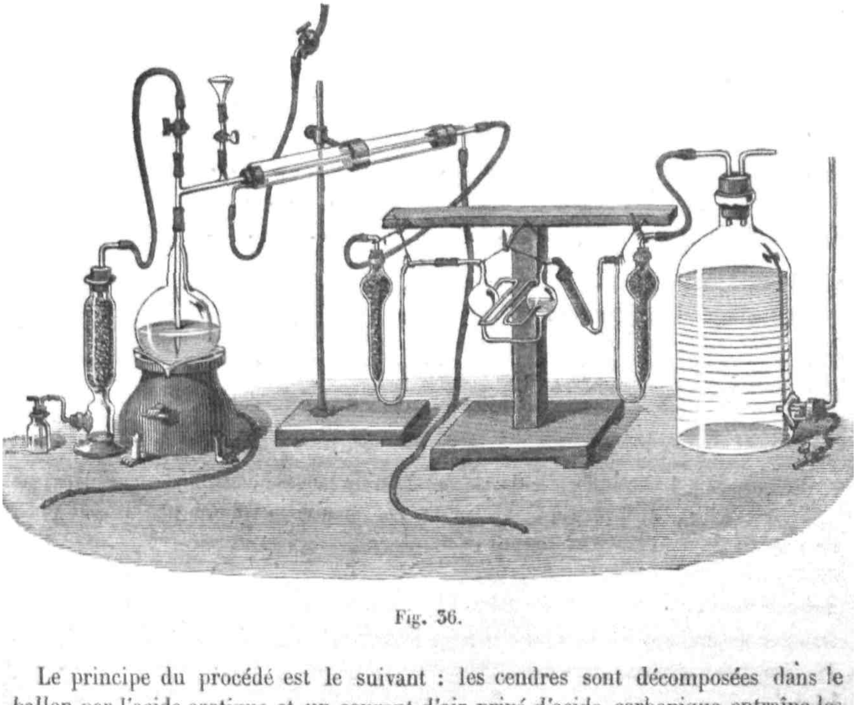


Fig. 36.

Le principe du procédé est le suivant : les cendres sont décomposées dans le ballon par l'acide azotique et un courant d'air privé d'acide carbonique entraîne les

gaz à travers un barboteur à potasse dans lequel ils laissent l'acide carbonique qu'ils contenaient. Avant leur entrée dans le barboteur, ils ont été desséchés, ils le sont également à la sortie ; c'est donc l'acide carbonique seul qui influe sur le poids du barboteur, dont l'augmentation correspond à la quantité de ce gaz contenue dans les cendres. L'aspiration est déterminée au moyen d'un flacon placé après le barboteur.

§ 4. — DOSAGE DE L'ACIDE SULFURIQUE.

La matière restée dans le ballon à la fin du dosage de l'acide carbonique est filtrée ; le résidu est lavé à l'eau bouillante et les solutions recueillies dans un ballon de 200 centimètres cubes. On porte à l'ébullition après avoir ajouté 5 centimètres cubes d'acide azotique, et on ajoute une solution de chlorure de baryum en léger excès, en maintenant l'ébullition pendant une ou deux minutes, puis on jette sur un filtre, on lave à l'eau bouillante le ballon et le filtre. Si, ce qui arrive quelquefois, une petite quantité de sulfate de baryte restait adhérente au ballon, on introduirait dans celui-ci un petit fragment de papier Berzelius, en même temps que 2 ou 3 centimètres cubes d'eau, et par l'agitation on promènerait ce papier sur les parois du ballon. Toute la matière adhérente est ainsi enlevée et peut être entraînée sur le filtre par des lavages à l'eau ; le petit papier lui-même y est versé. En précipitant à l'ébullition, on arrive à empêcher le sulfate de baryte de traverser le filtre, ce qui a lieu lorsqu'on n'opère pas de cette manière. Il faut encore avoir soin de mouiller le filtre au préalable avec de l'eau distillée. On dessèche, on calcine et on pèse le sulfate de baryte en employant les précautions déjà décrites précédemment.

§ 5. — DOSAGE DU CHLORE.

1 gramme de cendres est traité à froid par 5 centimètres cubes d'acide azotique étendu de 20 centimètres cubes d'eau ; après une digestion et une agitation de quelques minutes, on filtre et on lave avec un peu d'eau chaude. La solution filtrée est additionnée d'un excès de solution d'azotate d'argent, et le chlorure d'argent formé, recueilli sur un filtre après une forte agitation, lavé d'abord avec un peu d'eau acidulée par de l'acide azotique et ensuite avec de l'eau pure. Le chlorure d'argent est séché, chauffé et pesé avec les précautions habituelles.

§ 6. — DOSAGE DE LA SILICE ET DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

Les cendres contiennent des quantités très variables d'acide phosphorique. Dans celles des grains, par exemple, on en trouve de notables quantités ; dans celles des parties ligneuses, il y en a beaucoup moins. Les variations s'accentuent d'ailleurs suivant l'époque à laquelle on prélève les échantillons.

Lorsque les cendres sont riches en acide phosphorique, on peut se borner à déterminer la proportion de cet acide à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien,

en opérant comme s'il s'agissait d'un phosphate naturel. On prend 1 gramme de cendres qu'on traite à l'ébullition dans un ballon par 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 15 centimètres cubes d'eau. Le contenu du ballon est transvasé dans une capsule en même temps que le résidu insoluble et évaporé à sec à une température ne dépassant pas 100°. On reprend par 5 centimètres cubes d'acide azotique et 10 centimètres cubes d'eau, on chauffe au bain de sable pendant un quart d'heure en agitant la matière, puis on jette sur un filtre et on lave avec de petites quantités d'eau bouillante. La silice reste sur le filtre, on dessèche, on incinère et on pèse.

La partie filtrée est additionnée d'ammoniaque et le précipité formé est redissous par la plus petite quantité possible d'acide citrique; il ne faut cependant pas chercher à dissoudre tout le précipité, mais s'arrêter au moment où le précipité floconneux a disparu ; il y a en effet dans les cendres une certaine quantité de magnésie qui forme du phosphate ammoniaco-magnésien, aussitôt qu'on a ajouté de l'ammoniaque. — On ajoute 10 centimètres cubes de solution de chlorure de magnésium et on laisse déposer du jour au lendemain, on recueille le phosphate ammoniaco-magnésien, en employant la méthode déjà décrite.

Dans le cas où l'on opère sur des cendres peu riches en acide phosphorique, on prend 2 grammes de matière, on attaque à l'ébullition par 10 centimètres cubes d'acide azotique et 20 centimètres cubes d'eau, on transvase dans une capsule, on évapore à sec à la température de 100°. On reprend par 20 centimètres cubes d'acide azotique et autant d'eau, on filtre et on lave avec très peu d'eau bouillante, puis on ajoute à la liqueur un excès de molybdate d'ammoniaque. Le phosphomolybdate d'ammoniaque est recueilli, lavé à l'eau acidulée d'acide azotique, redissous par l'ammoniaque et transformé en phosphate ammoniaco-magnésien. Nous avons donné la marche à suivre pour ces opérations.

§ 7. — DOSAGE DE LA CHAUX ET DE LA MAGNÉSIE.

On prend 2 grammes de cendres, on attaque à l'ébullition par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 10 centimètres cubes d'eau ; on évapore à sec à 100°, on reprend par 5 centimètres cubes d'acide azotique et 15 centimètres cubes d'eau, on filtre, on lave; le liquide est saturé par l'ammoniaque en léger excès, puis additionné de 10 centimètres cubes d'acide acétique. On ajoute ensuite une solution d'oxalate d'ammoniaque pour précipiter toute la chaux; après avoir laissé déposer pendant quelques heures, on recueille l'oxalate de chaux en le lavant avec de l'eau acidulée par de l'acide acétique ; on calcine et l'on pèse à la manière habituelle. La liqueur débarrassée de chaux est évaporée à sec ; le résidu chauffé pour détruire les sels ammoniacaux est repris par 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, filtré, amené par le lavage au volume de 20 à 30 centimètres cubes, puis additionné d'ammoniaque en léger excès et d'une quantité d'acide citrique suffisante pour redissoudre le fer et l'alumine (ici encore le précipité pourra ne pas se redissoudre entièrement par l'acide citrique, à cause de la présence du phosphate ammoniaco-magnésien); on y verse 5 centimètres cubes d'une solution de phosphate d'ammoniaque à 10 pour 100, et l'on obtient ainsi un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien

qu'on pèse à l'état de pyrophosphate de magnésie, après avoir opéré comme dans un dosage d'acide phosphorique. — On multiplie le poids trouvé par 0,361 pour obtenir le poids de la magnésie.

§ 8. — DOSAGE DE LA POTASSE ET DE LA SOUDE.

Pour les cendres riches en potasse on opère sur 2 grammes, pour celles qui sont pauvres en potasse on opère sur 5 grammes ou même sur 10 grammes. Ces cendres sont délayées dans un verre à précipité avec de l'eau bouillante et ensuite lavées sur le filtre un grand nombre de fois, toujours avec de l'eau bouillante. La liqueur obtenue est additionnée d'eau de baryte en très léger excès, filtrée en lavant le précipité barytique. L'excès de baryte est séparé par le carbonate d'ammoniaque, employé également en léger excès. Après une nouvelle filtration et les lavages appropriés, on évapore à sec les liqueurs, en portant la température assez haut sur un bain de sable. On reprend par de l'eau et s'il y a un résidu insoluble, on filtre. La solution aqueuse additionnée d'acide azotique est évaporée à sec et reprise une seconde fois par de l'acide azotique, qu'on chasse également par l'évaporation. Ce résidu est traité par l'acide perchlorique comme dans un dosage de potasse ordinaire. Le perchlorate de potasse lavé à l'alcool est desséché et pesé.

La soude n'existe généralement qu'en petites quantités dans les cendres ; elle se trouve tout entière, et séparée des autres substances, dans l'alcool qui a servi au lavage du perchlorate de potasse. On verse cette solution alcoolique dans un ballon à long col, on évapore à sec dans le ballon même et l'on chauffe celui-ci sur la flamme à une température voisine du rouge sombre, afin de transformer le perchlorate de soude en chlorure de sodium. Ce chlorure est dissous dans de l'eau et le liquide transvasé dans une capsule de platine. On ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, destiné à transformer le chlorure en sulfate, on évapore à sec, on chasse, en chauffant plus fort, l'excès d'acide sulfurique, puis on porte au rouge sombre de manière à décomposer le bisulfate de soude. Lorsqu'aucune trace d'acide sulfurique ne se dégage plus, on pèse la capsule, aussitôt qu'elle est refroidie. Le sulfate de soude pesé est multiplié par 0,437 pour obtenir la quantité de soude.

§ 9. — DOSAGE DU FER ET DU MANGANÈSE.

Le dosage du fer se fait au moyen du permanganate de potasse. 5 grammes de cendres bien exemptes de matière organique sont traitées à l'ébullition par 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et autant d'eau dans un ballon muni d'un bouchon portant un tube étiré. Sans qu'il soit nécessaire de filtrer, on réduit dans le ballon même par du fil de zinc, ajouté par petites portions jusqu'à ce que le liquide du ballon ait perdu sa teinte jaune. Le contenu du ballon est versé dans un verre de 1/2 litre dans lequel se trouvent 200 centimètres cubes d'eau froide, qui avait été préalablement bouillie et qu'on a additionnée de 30 centimètres cubes d'acide sulfurique à 1/5 ; on lave le ballon deux fois avec de l'eau et l'on ajoute le

permanganate à l'aide d'une burette graduée, jusqu'à ce que la décoloration n'ait plus lieu.

Il faut procéder très rapidement, afin d'éviter l'oxydation du fer amené au minimum. La solution de permanganate est préparée en dissolvant 1 gramme de ce sel dans un litre d'eau.

On fait une correction en opérant à blanc, avec les mêmes quantités d'eau, d'acide et de zinc. La quantité de permanganate nécessaire pour obtenir l'apparition de la coloration persistante est retranchée de celle précédemment trouvée.

Le titre de la liqueur de permanganate est déterminé au moyen de 0gr,05 de fer pur en opérant de la même manière.

Exemple :		c. c.
1re opération permanganate	. . . .	3,2
2e — (correction) permanganate	. . . . .	0,3
Permanganate correspondant à 5 grammes de terre.		2,9
3e — (titrage avec 0gr,05 de fer)	. . . . .	28,5

$$x = \frac{0,05 \times 2.9}{28,5} = 0^{gr},00509 \text{ (fer calculé à l'état métallique)}$$
$$= 0,00727 \ Fe^2O^3.$$

Le *dosage du manganèse* se fait comme dans une terre, en opérant sur 3 ou 4 grammes de cendres, d'après la méthode décrite dans l'analyse des terres.

CINQUIÈME PARTIE

EAUX

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE DES EAUX POTABLES

§ I. — DOSAGE DES SELS MINÉRAUX.

Dans une eau potable il faut surtout rechercher les proportions : 1° des matières en suspension, 2° de la chaux carbonatée, 3° du sulfate de chaux, 4° de l'ammoniaque, 5° des matières organiques.

Dosage des matières en suspension. — Pour cette détermination, on prend 10 litres d'eau qu'on place dans un flacon bien bouché et qu'on laisse déposer jusqu'à ce que la liqueur surnageante soit complètement claire ; on décante au moyen d'un siphon et on reçoit les parties troubles sur un petit filtre préalablement séché et taré dans un petit flacon bouché. Lorsque toute la matière est transvasée sur le filtre, on laisse égoutter, on sèche et on pèse de nouveau.

Dosage de la chaux totale. — Pour le dosage de la chaux totale, on prend 1 litre de la liqueur claire, on l'additionne de 5 centimètres cubes d'acide acétique et d'une solution d'oxalate d'ammoniaque suffisante pour précipiter toute la chaux ; on laisse séjourner dans un endroit chaud pendant 24 heures, on décante, on recueille l'oxalate de chaux sur un filtre ; on lave, on dose la chaux comme il a été dit au paragraphe 3, 1re partie, chapitre I. — On a ainsi la chaux totale contenue dans 1 litre d'eau.

Dosage de la chaux qui existe à l'état de bicarbonate. — Pour doser la chaux qui existe à l'état de bicarbonate, on fait bouillir 1 litre d'eau claire pendant une

heure environ ; on laisse déposer et on recueille sur un filtre le carbonate de chaux obtenu, on le lave, on le redissout dans l'acide acétique, en filtrant si c'est nécessaire, et on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque comme précédemment.

Dosage de l'acide sulfurique. — Pour doser l'acide sulfurique on opère également sur 1 litre d'eau claire, qu'on additionne de 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ; on porte à l'ébullition et on ajoute une quantité suffisante de chlorure de baryum ; on continue l'ébullition pendant quelques instants ; on recueille sur un filtre et on lave à l'eau bouillante ; le sulfate de baryte est recueilli et pesé.

Dosage de la silice. — 5 litres d'eau sont évaporés dans une capsule de platine et ensuite traités par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique ; on évapore de nouveau à sec sans dépasser la température de 100°, puis on reprend par l'eau faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique, on recueille sur un petit filtre en papier Berzelius, on lave, on sèche et on calcine au rouge. — Le poids de ce résidu donne directement le poids de la silice qui se trouvait à l'état de dissolution dans l'eau, si toutefois on a eu soin de n'opérer que sur une eau parfaitement limpide.

Dosage de la magnésie. — On évapore à sec 5 litres d'eau, après avoir légèrement acidulé par de l'acide chlorhydrique ; on reprend par 10 centimètres cubes d'acide acétique bouillant ; on étend à 200 centimètres cubes, on filtre et dans la liqueur filtrée on verse de l'oxalate d'ammoniaque pour précipiter la chaux, après avoir laissé déposer à chaud pendant quelques heures, on filtre et on évapore à sec la liqueur filtrée, en chauffant le résidu au rouge naissant dans une capsule de platine jusqu'à élimination complète des sels ammoniacaux. Le résidu est repris par 2 centimètres cubes d'acide chlorydrique et 10 centimètres cubes d'eau, on laisse digérer à chaud pendant quelques minutes, on filtre sur un très petit filtre et on ajoute de l'ammoniaque et quelques gouttes d'acide citrique pour maintenir en solution le fer et l'alumine, puis dans cette liqueur rendue fortement ammoniacale on ajoute quelques centimètres cubes d'une solution saturée de phosphate de soude. Au bout de 24 heures toute la magnésie est précipitée à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien qu'on recueille et dose à l'état de pyrophosphate.

Si l'on voulait doser la magnésie qui se trouve à l'état de carbonate, il faudrait faire bouillir l'eau comme on l'a fait pour la détermination de la chaux à l'état de carbonate, et sur le résidu obtenu, d'où la chaux a été séparée par l'oxalate d'ammoniaque, comme on vient de le voir, on dosera la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, en employant les précautions dont il vient d'être question.

Dosage du chlore. — On évapore 5 litres à un volume de 200 centimètres cubes, on filtre, on ajoute dans la liqueur filtrée 15 centimètres cubes d'acide azotique et une solution de nitrate d'argent jusqu'à cessation de précipité. — Le chlore est recueilli à l'état de chlorure d'argent qu'on pèse.

§ 2. — RECHERCHE ET DOSAGE DE L'AMMONIAQUE.

On dose l'ammoniaque par le procédé de M. Schlœsing : 1 litre d'eau est intro-

duit dans le ballon avec 2 grammes de magnésie calcinée, on recueille dans l'acide sulfurique titré au $\frac{1}{10}$; mais comme ces eaux contiennent toujours de l'acide carbonique, on obtient dans la liqueur acide une quantité notable de ce gaz en dissolution ; le titrage serait rendu moins précis par la présence de ce gaz ; on l'élimine en chauffant le ballon dans lequel se trouve contenue la liqueur acide, mais sans maintenir l'ébullition plus d'une ou deux minutes. L'acide carbonique se trouve ainsi éliminé et on opère le dosage à l'eau de chaux.

L'ammoniaque dans une eau est l'indice de la présence d'une quantité notable de matières organiques ou d'une aération insuffisante.

Ce procédé de dosage est très exact, mais comme les quantités d'ammoniaque sont en général peu considérables, on peut se contenter d'une réaction plutôt qualitative que quantitative, mais qui cependant permet d'apprécier dans une certaine mesure la richesse des eaux en ammoniaque.

On opère de la manière suivante : on verse dans 100 centimètres cubes d'eau 10 centimètres cubes de réactif de Nessler, en agitant pendant quelques instants. Les plus petites quantités d'ammoniaque donnent naissance à une coloration rougeâtre, d'autant plus intense que les quantités d'ammoniaque sont plus grandes. En opérant d'une manière comparative, on peut apprécier les proportions approximatives d'ammoniaque contenue dans l'eau.

Préparation du réactif de Nessler. — 50 grammes d'iodure de potassium sont dissous à chaud dans 50 centimètres cubes d'eau ; on y ajoute une solution saturée à chaud de bichlorure de mercure jusqu'au moment où le précipité d'iodure rouge de mercure formé ne se dissout plus ; on filtre à chaud, on ajoute une solution de 150 grammes de potasse caustique dans 200 centimètres cubes d'eau ; on étend à 1 litre et on rajoute quelques centimètres cubes de solution de bichlorure de mercure ; on laisse déposer la liqueur, et on décante la partie claire ; on conserve dans un flacon bien bouché et à l'abri de la lumière.

§ 3. — RECHERCHE DES NITRATES ET DES NITRITES.

Recherche qualitative des nitrites. — On trouve souvent des nitrites dans les eaux potables. Leur présence indique que l'eau n'est pas suffisamment aérée.

De très faibles quantités de nitrites existant dans les eaux peuvent être décelées à l'aide d'une réaction colorée. Dans 10 centimètres cubes d'eau on met une goutte d'acide sulfurique bien pur, étendu à $\frac{1}{5}$, puis on ajoute une autre goutte de solution saturée d'acide sulfanilique et, au bout de quelques instants, une autre solution saturée de sulfate de naphtylamine. On voit se produire une teinte rose dont l'intensité augmente rapidement et donne une coloration d'un rouge rubis.

Lorsque les quantités de nitrites ne sont pas très minimes, c'est-à-dire lorsqu'ils existent à raison de 1 milligramme par litre, par exemple, la réaction est instantanée et la coloration très intense dès l'origine. Quand, au contraire, on a affaire à des traces infinitésimales, la coloration est faible au début, mais s'accentue ou se produit au bout d'un certain temps.

Dosage approximatif des nitrites. — On peut évaluer approximativement les proportions de nitrites qui existent souvent dans les eaux en employant une méthode colorimétrique basée sur la formation de l'iodure d'amidon sous l'influence des nitrites ; on verse dans un tube à essai 30 centimètres cubes d'eau à essayer, et on additionne de 5 centimètres cubes de réactif de Tromstorff et de 5 centimètres cubes d'une solution d'acide sulfurique au cinquième. Au bout de deux minutes la réaction est complète, on compare entre elles les intensités des eaux essayées comparativement ; ces intensités sont sensiblement proportionnelles aux quantités de nitrites contenues dans les eaux.

Préparation du réactif de Tromsdorff. — On fait bouillir pendant six heures 5 grammes d'amidon avec 20 grammes de chlorure de zinc et 100 centimètres cubes d'eau ; en rajoutant de l'eau de temps en temps pour maintenir le volume constant, au bout de ce temps on laisse refroidir et on ajoute 2 grammes d'iodure de zinc ; on étend le volume total à 1 litre, on laisse déposer pendant 24 heures, et on décante dans un flacon bien bouché qu'on conserve dans un endroit obscur.

Recherche qualitative des nitrates dans les eaux. — On dissout environ 0gr,5 de diphénylamine dans 100 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et bien exempt de vapeurs nitreuses ; la solution doit être incolore ou faiblement colorée en jaune.

Pour se servir du réactif, on en dépose 1 ou 2 centimètres cubes dans le fond d'un verre conique bien sec, et on y laisse tomber une ou plusieurs gouttes de la solution dans laquelle on recherche l'acide nitrique, mais en ayant soin que le volume de liquide ajouté ne dépasse pas la moitié du réactif. Une trace très faible donne une coloration bleue très nette. On ne doit pas introduire une quantité notable d'eau dans la réaction, car le composé nitré se décompose et la coloration disparaît.

Cette réaction est tellement sensible que, lorsque les nitrates existent en quantité extrêmement faible, à la dose de 1 milligramme par litre, par exemple, la réaction est encore très belle, même si l'on n'a pas eu soin de concentrer l'eau. — Pour les eaux extrêmement pauvres en nitrates, il faudrait évaporer 10 centimètres cubes, de manière à les réduire à quelques gouttes, et sur une de ces gouttes essayer la réaction.

Quant au dosage des nitrates, il s'opère comme s'il s'agissait d'une eau de pluie ; nous donnons plus loin en détail la marche à suivre pour effectuer cette détermination.

§ 4. — RECHERCHE DES MATIÈRES ORGANIQUES DE L'EAU.

1er *procédé.* — Le dosage de la matière organique contenue dans les eaux présente de très grandes difficultés ; pour l'opérer avec quelque exactitude il faut faire comme pour les terres, c'est-à-dire doser, par l'analyse organique, le carbone appartenant à la matière organique. Cependant la matière organique n'existant jamais qu'en très petite quantité, il faut opérer sur des masses d'eau considérables, c'est-

à-dire 10 ou 20 litres, ou même davantage, qu'on évapore à sec. Le résidu contient du carbonate de chaux et du carbonate de magnésie, outre les matières organiques ; il est bon, au préalable, de détruire tout l'acide carbonique des carbonates ; dans ce but on déplace l'acide carbonique qui préexiste, par un léger excès d'acide chlorhydrique étendu et on évapore de nouveau à sec. Tout l'acide chlorhydrique en excès étant chassé ainsi que l'acide carbonique, on détache de la capsule toute la matière adhérente et on l'introduit dans la nacelle de platine dans laquelle doit s'opérer la combustion. Pour détacher complètement cette matière, on peut se servir de sable siliceux préalablement calciné, qui, par le frottement sur la capsule, peut enlever complètement la matière qui y reste collée.

Le dosage s'effectue d'ailleurs comme dans l'analyse d'une matière organique quelconque, avec les précautions qui sont indiquées au paragraphe relatif au dosage du carbone dans les terres.

Dans toutes les évaporations ayant pour but la recherche des matières organiques dans l'eau, il est nécessaire d'effectuer l'évaporation dans une même capsule, de petite dimension, dans laquelle on maintient le niveau constant au moyen d'un flacon F

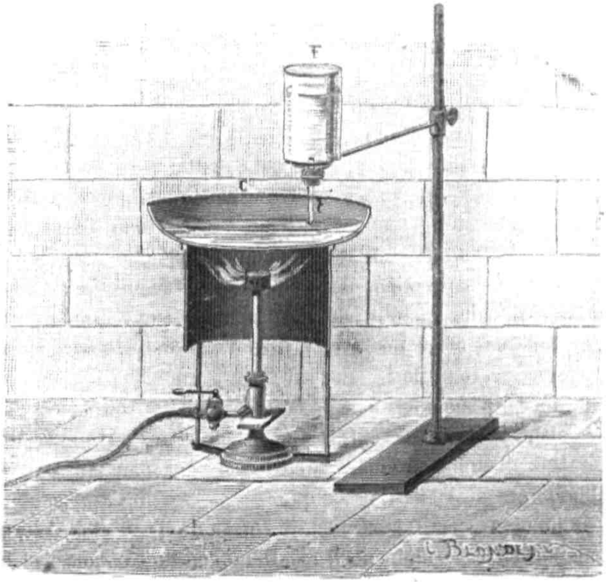


Fig. 37.

renversé et portant un bouchon et un tube large d'environ 1 centimètre, dont l'extrémité taillée en biseau plonge dans le liquide de la capsule. Lorsque le niveau baisse dans la capsule, de l'air rentre dans le flacon et permet l'écoulement d'une nouvelle quantité d'eau, qui vient remplacer celle qui s'est évaporée. Il faut d'ailleurs avoir soin d'opérer cette évaporation à l'abri des poussières de l'air.

Le procédé dont nous venons de parler est très long et d'une application difficile ; dans la plupart des cas, on peut se contenter d'évaluer approximativement la pro-

portion de matière organique. Pour cela, on peut se servir d'un procédé très simple qui *n'est pas à proprement parler quantitatif, mais qui peut indiquer si les eaux* sont plus ou moins chargées de matières organiques.

Ce procédé consiste à évaporer, dans une petite capsule d'environ 10 centimètres de diamètre, 1 litre de l'eau à examiner. Lorsque le volume n'est plus que de 15 ou 20 centimètres cubes, on laisse refroidir, on ajoute 2 ou 3 centimètres cubes d'acide sulfurique, on promène le liquide sur la paroi de la capsule, de manière à ramasser tout ce qui s'y trouve collé, puis on évapore à sec dans une étuve chauffée à 100°; sous l'influence de l'acide sulfurique qui se concentre dans cette opération, la matière organique est carbonisée et le résidu est d'autant plus coloré que la matière organique est plus abondante.

2e *procédé*. — Un autre procédé, qui est quantitatif dans une certaine mesure, consiste à déterminer quelle quantité de permanganate de potasse peut être réduite par l'eau examinée. Les matières organiques ont en effet une action réductrice sur le permanganate, mais la réaction n'est pas, en général, nette ou même complète. D'ailleurs, les nitrites, qu'on trouve fréquemment dans les eaux exerceront sur les eaux une action analogue à celle des matières organiques; nous ne donnons donc ce procédé que sous toutes réserves. Voici la manière d'opérer. On place dans *un ballon 1 litre de l'eau à essayer, on ajoute 1 centimètre cube d'acide sulfurique*, puis on le porte à la température de 90°; d'un autre côté, on a préparé une solution de permanganate de potasse, contenant 1 gramme de ce sel par litre. Lorsque l'eau est amenée à la température voulue, on y verse goutte à goutte et en agitant constamment la solution de permanganate contenue dans une burette graduée, jusqu'au moment où la liqueur prend une légère teinte rose; il faut d'autant plus de permanganate que la quantité de matières organiques était plus abondante. Mais il est nécessaire de faire une correction; en effet, même lorsque l'eau est parfaitement pure, il faut une certaine quantité de permanganate pour produire la coloration rose. On fera donc une correction avec 1 litre d'eau distillée parfaitement propre, en opérant comme on vient de le faire sur l'eau à examiner. La quantité de permanganate qu'il a fallu employer dans le dernier essai est retranchée de celle qu'on avait trouvée dans l'essai précédent. On peut admettre, sans que ce chiffre ait rien d'absolu, que chaque centimètre cube de permanganate employé correspond à 4 ou 5 milligrammes de matière organique.

Le procédé qui consisterait à calciner le résidu de l'eau et à déterminer par la perte de poids au feu, ne donne aucun résultat digne de confiance, et nous ne conseillons de l'employer dans aucun cas.

§ 5. — RECHERCHE ET DOSAGE DU FER DANS L'EAU.

Certaines eaux sont ferrugineuses, et leur emploi peut avoir des inconvénients au point de vue de certaines industries, par exemple pour la brasserie ou pour la tannerie. Il est en général facile de reconnaître la présence du fer dans l'eau, par le dépôt rouge qui se forme lorsqu'on laisse cette eau au contact de l'air. Cependant on peut employer les procédés permettant de reconnaître immédiatement la pré-

sence du fer. En introduisant une solution de tannin dans l'eau, on lui voit prendre une coloration plus ou moins noirâtre dans le cas où l'eau est ferrugineuse; on peut encore employer le sulfocyanure de potassium, qui produit une coloration très sensible, avec les plus petites quantités de composés ferriques.

Pour opérer le dosage du fer, il convient d'évaporer un volume assez considérable d'eau, soit 2 à 10 litres, suivant la richesse présumée en fer; mais il faut avoir soin de faire entrer dans le résidu le dépôt qui s'est formé dans le vase dans lequel l'eau était contenue. Lorsque l'évaporation est terminée et que tout le résidu est réuni dans une petite capsule de porcelaine, on calcine au rouge sombre, pour détruire les matières organiques; on reprend par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et on laisse digérer au bain de sable, jusqu'à ce que tout l'oxyde de fer soit dissous. On verse ce liquide dans un matras d'essayeur en lavant la capsule deux ou trois fois avec quelques centimètres cubes d'eau. Le matras est muni d'un bouchon avec un tube étiré destiné à empêcher la rentrée de l'air; on porte à l'ébullition et on introduit un morceau de fil de zinc pesant environ 0gr,5, tout en maintenant une légère ébullition; l'hydrogène naissant réduit le sel de fer au minimum; on voit que cette réduction est complète, lorsque la dissolution a perdu toute coloration jaunâtre. Si le premier morceau de zinc ajouté n'amenait pas cette décoloration complète, il faudrait en ajouter un second ou même un troisième, si c'était nécessaire, mais en attendant toujours, pour ajouter un nouveau morceau de zinc, *que le précédent soit dissous, puis, lorsque les dernières traces de zinc ont disparu*, ce qu'on constate par l'arrêt de dégagement gazeux, on transvase rapidement le contenu du ballon dans un verre à précipité de 1/2 litre, dans lequel on a placé 200 centimètres cubes d'eau distillée, préalablement *bouillie et refroidie* et 20 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu à $\frac{1}{10}$. On lave à plusieurs reprises le matras avec de l'eau froide non aérée, et aussitôt le lavage terminé, sans laisser aux sels ferreux le temps de se réoxyder au contact de l'air, on fait tomber goutte à goutte dans le verre à précipité, à l'aide d'une burette graduée, une solution de permanganate de potasse, jusqu'au moment précis où la teinte rosée se communique au liquide. — Les premières parties de permanganate employé servent à oxyder le sel de fer et se décolorent elles-mêmes; la quantité de permanganate est proportionnelle à la quantité de fer qui existe dans la solution. — L'indice de la réaction est l'apparition de la coloration rose due à un excès de permanganate. — Cette coloration disparaît au bout de peu de temps; il ne faut tenir compte que de la première coloration du liquide.

Titrage de la liqueur de permanganate. — Pour faire le calcul, il faut connaître la quantité de permanganate nécessaire pour oxyder une quantité donnée de fer amené au minimum d'oxydation. Il faut choisir le fer le plus pur qu'on puisse trouver; certains fers de Suède ne contiennent que 2 ou 3 millièmes d'impuretés. Quand on ne peut pas se procurer de ces fers, on prend du fil de clavecin, qui contient une quantité de matières étrangères voisine de 1 pour 100. On frotte fortement ce fil avec du papier à filtrer, de manière à enlever complètement le léger enduit graisseux qui le recouvre ordinairement, puis on en pèse 0gr,101, équivalent à 0gr,100 de fer pur. On introduit ce fer dans le matras d'essayeur; on le dissout dans l'acide chlorhydrique, en suivant exactement les indications qui ont été don-

nées précédemment pour la dissolution de l'oxyde de fer. Seulement ici il n'est pas nécessaire d'opérer la réduction, parce que le fer se dissolvant à l'abri du contact de l'air, se trouvera tout entier à l'état de protoxyde ; il est donc inutile d'ajouter du fil de zinc. Aussitôt le fer dissous, on transvase dans le verre à dosage avec de l'eau additionnée d'acide sulfurique, comme dans le cas précédent, et on procède immédiatement au titrage par le permanganate, en s'arrêtant au moment précis de la première apparition de la coloration rose dans la masse du liquide. On sait ainsi quelle quantité de permanganate correspond à $0^{gr},1$ de fer pur.

Correction pour le dosage. — Il y a lieu de faire une correction nécessitée par l'introduction du zinc dans le liquide et aussi par l'excès de permanganate qu'on doit ajouter pour obtenir la coloration du liquide. Pour effectuer cette correction, on fait une expérience à blanc, dans laquelle on introduit la même quantité d'acide chlorhydrique, de zinc, d'eau et d'acide sulfurique. La quantité de permanganate nécessaire pour arriver à la coloration est à retrancher du volume obtenu dans le dosage.

Correction pour le titrage de la liqueur. — Cette correction est nécessitée par l'excès de permanganate à mettre dans le liquide pour arriver à la coloration. On introduit dans le verre à doser les mêmes quantités d'eau, d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique qu'on avait employées pour le titrage. — La quantité de permanganate trouvée dans cette opération est retranchée du volume de permanganate nécessaire pour l'oxydation de $0^{gr},1$ de fer.

Exemple de calcul. — Eau évaporée : 5 litres.

Permanganate employé dans le dosage.	$3^{cc},3$
Correction pour le zinc.	0,2
Permanganate correspondant au fer des 5 litres.	$3^{cc},1$
Permanganate employé dans le titrage.	33,2
Correction pour la coloration du liquide.	0,1
Permanganate correspondant à $0^{gr},1$ de fer.	33,1

La quantité de fer contenue dans les 5 litres est égale à $\frac{3,1 \times 0,1}{33,1} = 0^{gr},0094$ soit par litre $1^{mgr},9$.

Préparation de la liqueur de permanganate. — 2 grammes de permanganate de potasse cristallisé sont dissous dans un 1 litre d'eau. On conserve cette solution dans un flacon coloré muni d'un bouchon de verre. Dans les premiers temps, elle s'altère assez rapidement, mais devient stationnaire au bout de quelques jours, et son titre ne varie plus alors que très lentement.

§ 6. — RECHERCHE QUALITATIVE DU CHLORE, DU BROME ET DE L'IODE DANS LES EAUX.

Il est souvent utile de déterminer dans les eaux la présence de ces trois éléments. L'origine marine de ces eaux est mise hors de doute par la présence de quantités notables de bromure et d'iodure.

La présence du chlore est facile à mettre en évidence dans les eaux préalablement acidulées par l'acide azotique, et sans qu'il soit nécessaire de concentrer. Il ne peut pas être d'ailleurs question de traces faibles de chlorures, puisque dans tous les cas ces traces sont obtenues, à cause de la diffusion des chlorures à la surface de la terre.

Il n'en est pas de même de l'iode et du brome qui, également très disséminés, n'existent pourtant en général que dans de très minimes proportions et, dans la plupart des cas, en quantité tellement faible qu'ils échappent à toutes investigations; nous n'envisagerons que les cas où le brome et l'iode existent en proportions sensibles, c'est-à-dire à la dose d'au moins quelques dixièmes de milligramme par mètre cube. Si les quantités sont inférieures à ce que nous venons de dire, il faut opérer sur des quantités de liquide très considérables pour obtenir la réaction qui caractérise la présence de ces deux corps. Quoi qu'il en soit, il faut dans tous les cas évaporer des quantités d'eau considérables, et d'autant plus grandes que la richesse en iodure ou en bromure est supposée moindre. On emploiera donc depuis un litre jusqu'à un hectolitre, en s'arrangeant de manière à avoir dans la quantité de liquide employée une proportion d'iode ou de brome d'au moins quelques centièmes de milligramme. On évapore le liquide à peu près jusqu'à sec, par une ébullition rapide, et on achève ensuite la dessiccation au bain de sable. Le résidu est finement pulvérisé et mis en digestion dans un peu d'alcool. Au bout de quelques heures on décante l'alcool, on broie à nouveau le résidu et on le traite encore par une petite quantité d'alcool. Les iodures et les bromures se trouvent concentrés dans l'alcool en même temps qu'un peu de chlorure. On évapore le liquide jusqu'à ce qu'il n'y ait plus que 2 ou 3 gouttes, et ces 2 ou 3 gouttes sont placées dans un verre de montre dans lequel on met un petit morceau d'amidon sec, de telle manière que celui-ci absorbe entièrement les gouttes de solution; puis, à l'aide d'un tube effilé, on fait tomber sur le morceau d'amidon une goutte d'acide azotique fumant; on s'est assuré au préalable que cet acide azotique est complètement exempt de traces de brome et d'iode. Lorsque le produit sur lequel on opère contient de l'iode dans les proportions que nous avons indiquées, on voit se produire au bout de quelques instants une coloration bleue très intense, qui est le signe de la présence de l'iode. S'il existe du brome dans la solution, la teinte est un peu plus lente à se produire; au lieu d'être bleue, elle est d'une belle couleur orangée. S'il existe en même temps de l'iode et du brome, on obtient une nuance intermédiaire entremêlée de stries bleues caractérisant l'iode et de stries couleur aurore caractérisant le brome. L'existence simultanée de ces deux corps n'est donc pas un empêchement à la production de leurs réactions respectives.

§ 7. — DOSAGE RAPIDE DE L'OXYGÈNE DISSOUS DANS L'EAU (PROCÉDÉ DE MM. SCHUTZENBERGER ET GÉRARDIN).

On a souvent besoin de connaître si une eau est aérée ou non; en général, les eaux les plus salubres contiennent une notable proportion d'oxygène en dissolution. Lorsque l'oxygène fait complètement défaut, c'est signe que l'eau est pourrie et qu'elle contient de notables quantités de matières organiques en décomposition. Des eaux pareilles doivent être absolument rejetées de la consommation. Ce sont surtout les eaux accidentellement mélangées d'eau de féculerie, d'eaux d'égout, de résidus d'industrie, qui sont exposées à voir l'oxygène disparaître et se produire dans leur sein des phénomènes de réduction dus à l'abondance des matières organiques. Dans ce cas les eaux se remplissent d'organismes anaérobies et doivent être regardées comme malsaines. — Il y a donc un intérêt considérable à rechercher si l'eau contient de l'oxygène en dissolution et si, par suite, il ne s'y produit pas de phénomènes réducteurs.

Le procédé de dosage rapide que nous exposons ici est suffisamment précis pour le cas qui nous occupe; il est basé sur la propriété que possède l'hydrosulfite de soude d'absorber presque instantanément l'oxygène libre avec lequel il est en contact. En introduisant donc dans l'eau une quantité d'hydrosulfite suffisante, l'oxygène se trouve absorbé, et si en même temps nous y introduisons une matière colorante qui soit elle-même décolorée par l'hydrosulfite, nous aurons un indice de la fin de la réaction par la décoloration du liquide, car l'hydrosulfite ne réagira sur la matière colorante qu'après s'être emparé de tout l'oxygène.

Voici comment nous conseillons d'opérer :

Supposons le cas d'une eau de rivière; il faut puiser cette eau rapidement, en évitant autant que possible le contact de l'air; nous emplirons à cet effet un flacon à large ouverture, de 1 litre $^1/_2$ de capacité et qui porte un trait de jauge correspondant au volume de 1 litre. D'une main nous introduirons le flacon sous l'eau de manière à le remplir complètement; nous le maintiendrons dans cette position pendant deux ou trois minutes, afin que l'eau qui a pu s'aérer au contact de l'air qui était contenu dans le flacon soit remplacée par d'autre eau. Alors nous sortirons le flacon en le tenant verticalement et aussitôt nous en jetterons une vingtaine de centimètres cubes que nous remplacerons immédiatement par une même quantité d'huile qui sera toute prête dans l'autre main; l'eau se trouvera ainsi soustraite au contact de l'air. Puis nous introduirons dans ce flacon et sous l'huile un siphon amorcé et nous ferons couler l'eau jusqu'au moment où le volume sera arrivé au trait de jauge de 1 litre; on introduit sous l'huile, à l'aide d'un tube fin très effilé, quelques gouttes d'une dissolution de bleu Coupier, de manière à communiquer à la masse liquide une très légère teinte bleue.

D'un autre côté on a préparé, environ une demi-heure avant de prélever l'eau, la solution d'hydrosulfite, en introduisant dans un flacon de 100 centimètres cubes quelques morceaux de feuilles minces de zinc préalablement décapées par un peu d'acide. Sur ce zinc on verse 10 centimètres cubes d'une solution de bisulfite de soude à 20° B., et on achève de remplir le flacon avec de l'eau; on le bouche avec

soin et on agite de temps en temps. Au bout d'une demi-heure il s'est formé de l'hydrosulfite de soude; le réactif s'altère avec la plus grande rapidité et il faut *prendre son titre à chaque opération ; mais continuons d'abord le titrage sur l'eau* que nous avons prélevée comme on vient de le dire. La solution d'hydrosulfite de soude sera introduite dans une burette d'au moins 50 centimètres cubes de capacité et qui porte un long tube effilé à sa partie inférieure. Voici comment on remplira cette burette : on commencera par y introduire environ 1 centimètre cube d'huile, qui remplira le long tube étiré, puis celui-ci sera plongé au fond du flacon contenant l'hydrosulfite de zinc à travers le trou d'un bouchon percé qu'on aura substitué rapidement au bouchon plein. On aspire le liquide par la partie supérieure de *la burette jusqu'à ce qu'elle soit remplie.* L'huile qui surnage empêche le contact du réactif avec l'air; on amène le niveau de la solution d'hydrosulfite au zéro de la graduation, sans s'inquiéter de l'huile qui la dépasse, puis aussitôt on introduit dans l'eau à *examiner et sous la couche d'huile, la partie étirée de la burette et on* fait couler le réactif, jusqu'au moment précis où l'eau est décolorée ; mais il faut avoir soin de produire dans le liquide une agitation sans toutefois risquer de le mettre en contact avec l'air; pour cela on se servira d'une baguette largement aplatie à son extrémité, à l'aide de laquelle on produit tantôt un mouvement circulaire, tantôt un mouvement de bas en haut. — Le nombre de centimètres cubes d'hydrosulfite employé est proportionnel à la quantité d'oxygène dissous dans l'eau.

Il faut maintenant procéder au titrage de la solution d'hydrosulfite. Cette opération doit se faire aussitôt le titrage de l'eau *terminé* et avec *la solution même d'hydrosulfite* qui est restée dans la burette. — On a préparé, et ce réactif peut se conserver indéfiniment, une solution fortement ammoniacale de sulfate de cuivre contenant *une quantité de ce dernier sel qui est telle que 10 centimètres cubes de la solution* peuvent céder 1 centimètre cube d'oxygène à l'hydrosulfite.

Pour opérer le titrage de la solution d'hydrosulfite, on prend 10 centimètres cubes de cette solution cuivrique, on les verse dans une petite éprouvette à pied et on les recouvre d'une couche d'huile ; puis on introduit dans ce liquide, sous la couche d'huile, la partie effilée de la burette et on laisse couler le réactif jusqu'au moment où la décoloration de la solution cuivrique est complète. — Ici encore il faut agiter sans toutefois mettre le liquide en contact avec l'air. — On lira le nombre de centimètres cubes employés *pour cette décoloration, et nous saurons ainsi combien* il faut de volumes de la solution d'hydrosulfite pour correspondre à 1 centimètre cube d'oxygène, et le rapport des volumes d'hydrosulfite employés servira de mesure au volume de l'oxygène dissous dans 1 litre de l'eau employée.

Exemple de calcul : Pour amener la décoloration avec l'eau, il a fallu employer $23^{cc},4$ d'hydrosulfite; d'un autre côté, pour décolorer 10 centimètres cubes de solution cuivrique représentant 1 centimètre cube d'oxygène, il a fallu $8^{cc},2$ d'hydrosulfite, la quantité d'oxygène exprimée en centimètres cubes contenue dans 1 litre de l'eau essayée sera de $\frac{23,4}{8,2} = 2^{cc},85$.

Le titrage de l'eau est affecté d'une légère erreur, car il a fallu une petite quantité d'hydrosulfite en plus de celle qui a été absorbée par l'oxygène, pour décolorer le bleu Coupier; on peut faire cette correction une fois pour toutes, à la condi-

tion d'introduire toujours dans le dosage la même quantité de cette matière colorante. — Cette correction s'opère en faisant bouillir 1 litre d'eau jusqu'à ce que tout l'oxygène dissous soit éliminé; on arrête le feu, et on recouvre immédiatement d'une couche d'huile; on introduit alors, avec les mêmes précautions qu'en opérant le titrage sur de l'eau, la partie étirée de la burette graduée et on regarde quel volume de la solution titrée d'hydrosulfite il faut pour décolorer le bleu Coupier. On peut faire le calcul en exprimant ce bleu en volume d'oxygène, et du volume d'oxygène déterminé dans chaque essai on retranchera le volume d'oxygène qui correspondrait à la quantité de bleu introduite.

§ 8. — EXTRACTION DES GAZ DE L'EAU.

Pour doser les gaz qui sont en dissolution dans l'eau, il faut les extraire et les recueillir dans une cloche graduée dans laquelle on pourra les soumettre à l'action des réactifs; mais il y a plusieurs points à considérer auparavant.

1° Si l'eau est maniée au contact de l'air, elle peut perdre une partie des gaz qu'elle renferme, ou bien elle peut dissoudre des gaz pris à l'atmosphère.

2° Si l'eau est conservée depuis un certain temps, même à l'abri de l'air, il peut se produire des variations dans la nature et la proportion des gaz qu'elle renfermait au moment de la prise.

Il faut donc réunir les deux conditions :

Éviter complètement le contact de l'air et opérer l'analyse aussitôt que possible, après le prélèvement de l'échantillon.

Voici comment nous conseillons d'opérer :

Supposons le cas de l'analyse d'une eau de source; nous prendrons un ballon d'environ 200 centimètres cubes de capacité et dont le volume est déterminé au préalable; nous plongeons ce ballon dans la source de manière à ce qu'il soit rempli d'eau complètement et nous le laissons séjourner dans l'eau pendant assez *longtemps pour que l'eau ait pu se renouveler plusieurs fois par diffusion*, c'est-à-dire pendant au moins quelques minutes; puis sans sortir le goulot du ballon de l'eau, on y adapte un bouchon de caoutchouc, muni d'un tube en verre étiré en pointe fine et bouché V, qu'on aura au préalable rempli de l'eau de la source elle-même; on a une fois pour toutes jaugé la capacité du ballon muni de son bouchon et de son tube en le pesant vide d'abord, rempli d'eau ensuite. Le ballon ainsi préparé est apporté au laboratoire; il faut éviter que pendant le transport sa température ne s'élève, ce qui pourrait faire éclater le ballon. La pointe effilée du tube V est engagée sous un épais caoutchouc à vide et réunie à la tubulure d'un ballon B dont l'autre tubulure communique avec un réfrigérant en verre, relié à une trompe à mercure.

On fait le vide dans tout l'appareil, et lorsque ce point est atteint, on place une cloche graduée en $\frac{1}{10}$ de centimètre cube sur le tube abducteur de la trompe; on casse sous le caoutchouc la pointe du tube V; l'eau du ballon *b* se précipite dans le ballon B; on peut modérer cet écoulement tumultueux, en pinçant le caoutchouc. Les gaz se dégagent en partie sous l'influence du vide. La trompe continue à mar-

cher et les réunit dans la cloche graduée. Mais pour extraire la totalité des gaz, il faut déterminer l'ébullition ; celle-ci se fait en chauffant légèrement le ballon *b* dont les gaz sont enlevés totalement par la vapeur d'eau ; cette même vapeur détermine l'ébullition et le départ des gaz dans le ballon B ; mais il est important

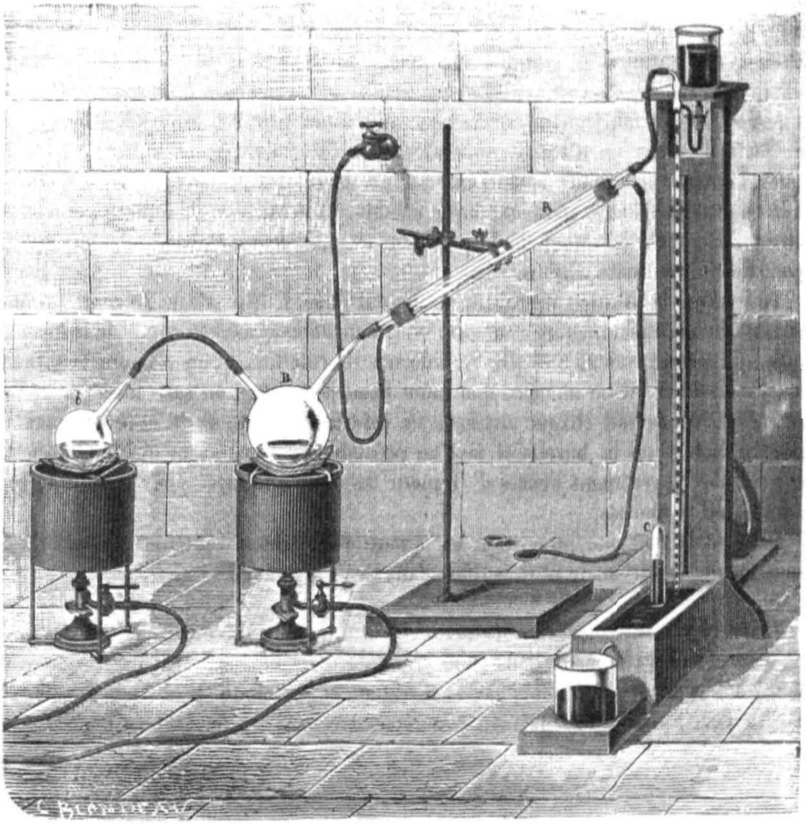


Fig. 38.

d'éviter que de l'eau ne vienne se condenser dans la cloche graduée. Dans ce but on à fait marcher dès le commencement de l'opération le réfrigérant R, qui est destiné à condenser l'eau. Lorsque le vide est obtenu, tous les gaz se trouvent réunis sous la cloche ; on procède alors à leur analyse.

§ 9. — ANALYSE HYDROTIMÉTRIQUE D'UNE EAU POTABLE (MÉTHODE DE BOUTRON ET BOUDET).

Cet essai, qui donne des résultats approximatifs assez utiles, est basé sur la précipitation de la chaux par une solution titrée de savon.

40 centimètres cubes d'eau à essayer sont placés dans un flacon cylindrique un peu allongé et bouché à l'émeri; à l'aide d'une petite burette graduée en 1/10 de centimètres cubes on verse dans cette eau la solution titrée de savon et, après chaque addition, on secoue vivement le flacon; on continue l'addition et l'agitation subséquente jusqu'au moment où une mousse persistante surnage le liquide. Cette mousse doit avoir près de 2 centimètres d'épaisseur et doit persister pendant au moins 2 minutes; aussi longtemps que ce point, qui est l'indice de la réaction, n'est pas atteint, on continue les additions de savon; on a ainsi le degré hydrotimétrique total de l'eau, c'est-à-dire sa teneur en chaux; on prend une autre partie de l'eau à essayer; on la fait bouillir; on ramène au volume primitif après l'ébullition avec de l'eau distillée, on filtre, et sur 40 centimètres cubes de la liqueur filtrée on refait la même opération; on obtient ainsi un degré hydrotimétrique correspondant à la quantité de chaux, sous une forme soluble, contenue dans la liqueur; en retranchant cette seconde valeur de la première on a le degré hydrotimétrique correspondant au carbonate calcaire.

Pour titrer la solution de savon, on dissout dans 1 litre d'eau 25 centigrammes de chlorure de calcium pur et fondu; on prend 40 centimètres cubes de cette solution, qui correspondent à $0^{gr},01$ de chlorure de calcium, et on y ajoute la solution de savon, de la même manière que pour l'eau à essayer, on sait ainsi à combien de chaux correspond chaque dixième de centimètre cube de la burette; mais de chaque lecture de la burette il faut au préalable retrancher un dixième de centimètre cube représentant l'excès de liqueur de savon employée pour obtenir la production de la mousse.

On calcule par une proportion les quantités de chaux contenue en totalité ou sous forme de carbonate et de sulfate dans l'eau examinée.

Préparation de la solution de savon. — On dissout à l'ébullition 100 grammes de savon blanc de Marseille dans 1600 grammes d'alcool à 90°. La dissolution étant faite, on sépare les impuretés par la filtration et on ajoute à la liqueur obtenue 1 litre d'eau; on agite le mélange et on conserve dans un flacon bien bouché.

CHAPITRE II

RECHERCHE DES ORGANISMES MICROSCOPIQUES

§ I. — DETERMINATION QUANTITATIVE DES ORGANISMES INFÉRIEURS DANS LES EAUX.

Les eaux renferment toujours des êtres vivants infiniment petits, dont les uns peuvent être considérés comme absolument inoffensifs; dont les autres, au contraire, sont une cause de corruption des eaux et peuvent même transmettre les maladies contagieuses qui sont corrélatives de leur introduction dans l'organisme vivant.

La détermination de la nature de ces êtres présente souvent un grand intérêt; leur nombre également doit être pris en considération.

Plusieurs procédés peuvent servir à les isoler de la masse liquide dans laquelle ils sont disséminés; il en existe également qui permettent d'en apprécier la quantité dans une certaine mesure.

Fig. 39.

Dosage des germes dans l'eau. — Pour estimer le nombre d'organismes que renferme un volume d'eau déterminé, il faut opérer le prélèvement dans des conditions tout à fait irréprochables, de manière à éviter l'introduction de germes étrangers; voici comment on peut y arriver. Dans un tube en verre d'environ 30 centimètres cubes de longueur et d'un diamètre intérieur de 5 à 6 millimètres, on place à l'un des bouts, comme le représente la figure 39, deux tampons d'amiante séparés de 2 ou 3 centimètres, puis on effile le tube à ses deux extrémités en pointe fine, comme on ferait un tube de Regnault de petite dimension. Les tubes ainsi préparés sont placés dans une étuve et chauffés à une température élevée, soit entre 200 et 300°. Ils sont ainsi stérilisés et on peut les conserver pendant un temps indéfini. Qu'il s'agisse maintenant de prélever un échantillon d'eau, on se rendra sur les lieux avec les tubes fermés, en ayant soin d'emporter une pince en fer, une lampe à alcool et un petit tube de caoutchouc muni d'une pince. On commence par adapter le caoutchouc à la partie supérieure du tube *e;* on casse la pointe de cette extrémité sous le caoutchouc, après avoir placé la pince; puis à l'aide de la flamme de la lampe, on flambe la

surface extérieure du tube, et spécialement l'extrémité étirée e', on introduit dans l'eau à prélever, mais en ayant soin que les deux tampons d'amiante se trouvent au-dessus du niveau de l'eau extérieure. Alors avec la pince en fer préalablement flambée, on casse sous l'eau la pointe fine e' et on desserre la pince placée sur le caoutchouc. L'eau rentre dans le tube; mais sans atteindre le niveau des tampons d'amiante; on replace alors la pince sur le caoutchouc.

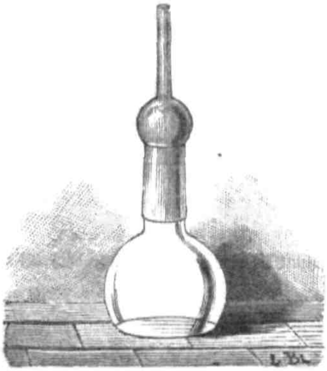


Fig. 40.

On retire le tube de l'eau et on en fait couler le contenu dans un flacon Pasteur stérilisé dont on soulève légèrement le bouchon et qu'on referme aussitôt après. Ce ballon Pasteur porte à son bouchon ouvert un tampon de coton destiné à empêcher l'accès de germes atmosphériques (fig. 40).

§ 2. — EMPLOI DE LA GÉLATINE COMME MILIEU DE CULTURE.

Pour déceler la présence des germes et pour en apprécier la quantité, la méthode la plus simple et la plus rapide est la méthode de Koch, qui repose sur les deux principes suivants :

1° Si l'on ensemence une solution de gélatine amenée à un état de concentration tel que par le refroidissement elle se prenne en gelée, on voit se former des petits points blancs qui s'accroissent peu à peu et forment une sorte de sphère à laquelle on donne le nom de *colonie;* cette sphère est en effet constituée par un groupement de bactéries développées dans ce milieu très favorable à leur multiplication. Chacune de ces colonies est formée par l'un des germes qui existaient dans l'eau ajoutée à la gélatine. On peut, à l'aide d'une loupe, compter les colonies et par conséquent déterminer la pureté d'une eau.

2° Ces bactéries ont de plus la propriété remarquable de liquéfier la gélatine; d'autant plus rapidement que leur nombre est plus considérable.

L'examen microscopique des eaux repose sur le double principe que nous venons d'exposer. La manière d'opérer est du reste très simple.

Préparation de la gélatine de culture. — Dans 100 grammes d'eau ordinaire, à la température de 45 à 50°, on dissout 5 grammes de gélatine blanche et 2 centigrammes de phosphate de soude. Lorsque la dissolution est opérée, on verse dans le liquide un quart de blanc d'œuf étendu de trois fois son volume d'eau, on agite fortement et on chauffe pendant deux heures au bain-marie ; l'albumine, en se coagulant, entraîne toutes les impuretés, qu'on sépare par une filtration sur un tampon de coton, l'appareil étant placé dans une étuve chauffée à 60 ou 80°. La gélatine parfaitement transparente est prête pour les observations, on en mesure exactement 10 centimètres cubes et on l'introduit dans les tubes de culture.

Préparation des tubes. — Ce sont de simples tubes à essais munis d'un bouchon de liège percé d'un trou dans lequel s'engage un tube de verre de 3 centimètres de long contenant du coton. On peut encore employer des tubes (fig. 41) coiffés d'un bouchon de verre avec un tube rétréci garni de coton.

Fig. 41.

Dans chacun des tubes on introduit 10 centimètres cubes de solution encore chaude de gélatine, on rebouche et on place les tubes maintenus verticalement à l'aide d'un support dans un bain-marie muni d'un couvercle et contenant 10 centimètres de hauteur d'eau environ ; on porte à l'ébullition et on laisse les tubes pendant 25 à 30 minutes à cette température de 100°, de façon à les stériliser. Les tubes ainsi préparés peuvent souvent se conserver sans altération pendant deux ou trois mois. Si l'on voulait avoir une stérilisation parfaite, il faudrait porter ces tubes dans l'étuve à stérilisation de M. Pasteur, qui est chauffée à 120° ; mais dans ce cas la gélatine perd la propriété de s'épaissir par refroidissement. En lui substituant la gélose, sorte de gélatine végétale, cet inconvénient ne se produit pas.

Ensemencement. — Lorsqu'on veut ensemencer ces tubes, la première opération consiste à liquéfier la gélatine, en chauffant au bain-marie sans dépasser 30°, puis, à l'aide d'une pipette de 1 centimètre cube divisée en dixièmes et préalablement flambée, on y verse $\frac{1}{10}$ de centimètre cube de l'eau à examiner. Cette opération doit être faite rapidement et en soulevant le bouchon le moins possible, pour ne pas introduire de poussières de l'air; on agite pour opérer le mélange intime d'eau et de gélatine, mais avec ménagement, de façon à ne pas former de bulles d'air. Il est indispensable d'obtenir un mélange homogène de la gélatine liquéfiée et de l'eau ajoutée.

Numération des bactéries. — Avec la même pipette de 1 centimètre cube, soigneusement flambée, on prend dans le tube $\frac{1}{10}$ de centimètre cube du mélange ensemencé que l'on fait couler avec précaution sur une lamelle de verre flambée et quadrillée en carrés de 2 millimètres de côté, de façon que la gélatine en s'étendant recouvre une surface de 2 centimètres de long sur 1 de large.

Toutes les lamelles correspondant aux différents tubes à examiner sont introduites sous une cloche dont l'atmosphère est humide, à une température de 20°.

Cette cloche sera restée en repos sur la plaque qu'elle recouvre et qui est humectée d'eau, au moins pendant deux ou trois jours, avant le moment où l'on y introduit les lamelles; dans ces conditions, les germes contenus dans l'air de la cloche se déposent sur les surfaces humides et l'air se trouve ainsi purifié de germes. Pour introduire les lamelles, on soulève légèrement la cloche en l'un des points de sa circonférence et aussi rapidement que possible, on introduit la lamelle et on laisse la cloche revenir à sa position primitive. On évite ainsi, dans la mesure du possible, l'intervention des poussières de l'air.

Dans ces conditions les colonies se développent rapidement et au bout de soixante heures on voit apparaître même à l'œil nu des petits points blancs. Si on porte la lamelle sous une forte loupe grossissant à 30 diamètres, on arrive à compter le nombre de colonies; le quadrillage est précisément destiné à faciliter cette opération et à éviter les erreurs.

Le chiffre obtenu, multiplié par 1000, donne le nombre de colonies correspondant à 1 centimètre cube d'eau, et chaque colonie peut être considérée comme le résultat de l'un des organismes qui se trouvaient originairement dans l'eau examinée. On peut ainsi par ce procédé classer les eaux sous le rapport de leur pureté relative.

Liquéfaction de la gélatine. — Les tubes où l'on a fait les cultures sont mis à une température de 20°; toutes les vingt-quatre heures on les examine, et on note le moment où en les inclinant légèrement on voit la gélatine couler sur les parois. Cette apparition de la liquéfaction donne des indications utiles. Ainsi, d'après le docteur Proust, on remarque que

Dans une eau très	pure	la liquéfaction se déclare le	10ᵉ ou le 12ᵉ jour
»	pure	»	8ᵉ
»	mauvaise	»	4ᵉ
»	infecte	»	2ᵉ ou 3ᵉ.

Quelque défectueux que soit ce procédé, il peut servir de mesure approximative à la quantité des organismes inférieurs contenus dans une eau ; et c'est ordinairement dans celles qui sont le plus riches en matières organiques que ces organismes sont le plus abondants. Mais cette méthode ne donne aucune notion sur la nature des infiniment petits qui existent dans les eaux. Cette détermination qualitative a souvent une grande importance, elle nécessite l'emploi de procédés tout à fait différents de ceux que nous venons de décrire.

§ 3. — RECHERCHE QUALITATIVE ET PRÉPARATION DES ORGANISMES DE L'EAU.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, les eaux contiennent les organismes inférieurs en plus ou moins grande quantité; on ne peut pas observer directement au microscope les eaux elles-mêmes. Pour déterminer la nature des êtres vivants qu'elles renferment, surtout lorsque cette eau est assez pure, il faut concentrer les organismes dans un petit volume, les précipiter, en quelque sorte, sous une forme qui ne modifie pas leur aspect et qui permette de les examiner au bout d'un temps

plus ou moins long. Nous indiquons un procédé recommandé par M. Certes et qui donne des résultats satisfaisants.

Précipitation par l'acide osmique. — On emploie une solution aqueuse d'acide osmique à 1 %; elle s'altère rapidement au contact des poussières atmosphériques; on doit donc la manier autant que possible à l'abri de l'air et n'en préparer que de petites quantités à la fois. L'acide osmique est toxique, il doit être manié avec précaution, ses vapeurs surtout sont extrêmement irritantes; il se vend généralement dans des petits tubes scellés à la lampe, qui en renferment 1 gramme ou 0gr,5. Dans un flacon parfaitement propre, lavé à l'eau et à l'alcool, on met 50 centimètres cubes d'eau distillée, filtrée et exempte de toute matière en suspension. Puis dans ce même flacon on met un petit tube en verre contenant 0gr,50 d'acide osmique. Ce petit tube a été au préalable lavé avec de l'alcool et essuyé avec un linge très propre, afin qu'il ne contienne aucune poussière à sa surface. On ferme alors le flacon avec un bouchon en verre, et, en l'agitant vivement, on arrive à briser le bout de tube contenant l'acide osmique. Il faut plusieurs heures pour opérer la solution, que l'agitation rend plus rapide.

Voici comment s'emploie ce réactif. Dans une éprouvette longue et étroite préalablement lavée à l'eau et à l'alcool et essuyée avec un linge parfaitement propre, on introduit 10 à 15 gouttes de solution d'acide osmique, puis on verse peu à peu, et en agitant fréquemment, assez de l'eau à examiner pour amener le volume de 30 à 40 centimètres cubes. Au bout de quelques minutes, afin d'atténuer l'action de l'acide osmique qui noircirait tous les tissus, on ajoute de l'eau distillée parfaitement limpide, de manière à remplir complètement l'éprouvette, puis on laisse déposer pendant au moins vingt-quatre heures, en couvrant l'éprouvette de manière à empêcher les poussières atmosphériques d'y arriver. Lorsque le dépôt s'est bien réuni au fond de l'éprouvette, on décante avec précaution, au moyen d'un siphon, la partie claire, en s'arrangeant de manière à laisser 1 à 2 centimètres cubes de liquide sur le dépôt. Ainsi réunis dans une petite quantité de liquide, les organismes colorés par l'acide osmique peuvent se conserver sans altération pendant un temps assez long. Leur forme n'est pas d'ailleurs sensiblement altérée et l'examen microscopique permet de les reconnaître.

Pour rendre cet examen plus frappant, il faut avoir recours à l'emploi de réactifs colorants. Dans ce but, on dépose dans de petits verres de montre quelques gouttes du sédiment à examiner tel que nous venons de l'obtenir et on y ajoute quelques gouttes des diverses solutions colorantes, filtrées avec soin; il y a avantage à incorporer à ces solutions, au préalable, un tiers environ de leur volume de glycérine.

Matières colorantes à employer. — Les matières colorantes ont fréquemment une affinité spéciale et élective pour certains organismes et surtout pour le protoplasma et les cellules. Cette affinité élective est surtout remarquable dans le vert de méthyle, le picro-carminate, le bleu de méthylène, le vert d'Hoffmann.

Le bleu de quinoléine et la chrysoïdine colorent plus particulièrement les globules graisseux.

Les violets B et BBBBB, les violets de gentiane, de Magenta et le brun de Bismarck colorent généralement tous les tissus.

Ces solutions peuvent être employées en général à 1 % de concentration ; on est d'ailleurs guidé sur la concentration à donner par la coloration même des organismes, qui doit être assez faible pour qu'aucun détail n'en soit masqué.

Nous ne pouvons pas ici donner une description complète du mode d'emploi pour chacun des cas à examiner, encore moins pouvons-nous donner une description détaillée des organismes qu'on rencontre dans les eaux. Une étude spéciale seule peut permettre de les distinguer les uns des autres, nous renverrons donc pour ce sujet aux ouvrages spéciaux.

CHAPITRE III

ANALYSE DES EAUX D'IRRIGATION, DE DRAINAGE ET D'ÉGOUT

§ I. — EAUX D'IRRIGATION ET EAUX DE DRAINAGE.

L'analyse des eaux d'irrigation a une grande importance, car non seulement ces eaux sont destinées à apporter au sol de l'humidité, mais aussi des principes fertilisants ; il y a donc lieu de doser dans ces eaux les éléments fertilisants au même titre qu'on les dose dans les engrais.

Quant aux eaux de drainage, il est utile aussi de déterminer leur richesse en matières fertilisantes, puisque celles-ci ont été enlevées au sol et qu'il y a lieu de tenir compte de cette déperdition.

L'analyse des eaux d'irrigation et de drainage se fait de la même manière ; mais comme les dernières sont beaucoup plus concentrées, il suffit d'en prendre pour l'analyse des quantités plus faibles, soit par exemple 1 litre, là où pour les eaux d'irrigation on prendrait 5 litres. Ce que nous allons dire se rapportera aux eaux d'irrigation, on en fera l'application aux eaux de drainage en tenant compte de cette observation.

On dose la chaux, l'acide sulfurique et les matières en suspension comme il vient d'être dit au sujet des eaux potables ; on dose de la même manière l'ammoniaque et les matières organiques. Les nitrates se dosent par le procédé de M. Schlœsing, décrit à l'occasion de l'analyse des eaux pluviales ; on opère sur 5 litres d'eau au moins et on évite d'évaporer tout à fait à sec.

Dosage de l'acide phosphorique. — L'acide phosphorique s'obtient en évaporant à sec 5 litres d'eau, reprenant le résidu par 20 centimètres cubes d'acide azotique et 10 centimètres cubes d'eau et versant dans cette liqueur, filtrée au besoin, 20 centimètres cubes de molybdate d'ammoniaque. — On chauffe à 40° pendant quelques heures, on filtre sur un petit filtre plat, on lave avec de l'eau contenant 2 % d'acide azotique, et on pèse à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque.

Dosage de la potasse. — On opère sur 5 litres d'eau, lorsque ces eaux, venant des terrains granitiques, par exemple, contiennent de notables proportions de

potasse; dans les autres cas on opère sur 10 litres. On évapore à sec et on chauffe légèrement le résidu, puis on le reprend par de petites quantités d'eau bouillante, on filtre, on lave et, dans la liqueur filtrée, on ajoute assez d'eau de baryte pour qu'il ne se forme plus de précipité, on filtre de nouveau et on précipite, par le carbonate d'ammoniaque, la baryte en excès; on évapore à sec, on rajoute 5 centimètres cubes d'acide azotique, on évapore de nouveau à sec et on recommence cette opération deux ou trois fois, puis on arrose avec 10 centimètres cubes d'acide perchlorique au 1/5 et on continue le dosage de la potasse en la pesant à l'état de perchlorate.

§ 2. — EAUX D'ÉGOUT.

Les eaux d'égout sont souvent employées pour l'irrigation. Leur richesse en matière fertilisante n'est pas très grande; mais par le volume qu'on en emploie elles peuvent introduire dans le sol des quantités considérables de principes utiles. Ces eaux contiennent principalement de la matière azotée organique, des sels ammoniacaux, des sels de potasse avec de petites quantités d'acide phosphorique. Les autres éléments qu'elles renferment ne doivent pas être pris en considération.

Dosage de l'ammoniaque. — 1 litre d'eau d'égout est introduit dans le ballon de l'appareil de M. Schlœsing avec 1 gramme de magnésie calcinée. On distille lentement, de manière à ne recueillir le liquide distillé que goutte à goutte dans 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré au $\frac{1}{10}$. Lorsque l'on a ainsi distillé, dans l'espace de près d'une heure, environ 50 centimètres cubes de liquide, on porte à l'ébullition le liquide obtenu, dont la réaction doit rester acide. Si pendant le cours de la distillation la teinture de tournesol, qu'on a préalablement ajoutée, virait au bleu, il faudrait se hâter d'ajouter 10 centimètres de l'acide titré. L'ébullition a pour but de chasser l'acide carbonique qui s'est condensé dans la solution distillée et qui pourrait nuire à la précision du dosage; on titre avec de l'eau de chaux, comme il est indiqué plus haut.

Dosage de l'azote total. — 2 litres d'eau d'égout sont additionnés de quelques gouttes d'acide sulfurique et ensuite évaporés dans une capsule, jusqu'à un volume de quelques centimètres cubes. L'acide sulfurique a pour but non seulement de retenir l'ammoniaque qui préexiste, mais encore de fixer l'azote des matières organiques qui pourraient se trouver décomposées pendant le cours de l'opération. Le liquide, évaporé à un petit volume, est additionné de sable calciné et ensuite desséché. On détache soigneusement ce résidu, que le sable a eu pour but de diviser, et on l'introduit avec de la chaux sodée dans un tube à dosage d'azote. On achève ce dosage en employant l'acide sulfurique titré au $\frac{1}{10}$.

Dosage de la potasse. — 4 litres d'eau d'égout sont évaporés à un petit volume, et le liquide, recueilli dans une petite capsule, est évaporé à sec et calciné à basse température. On reprend par un peu d'eau, et, sans filtrer, on ajoute un léger excès d'eau de baryte et ensuite du carbonate d'ammoniaque; on fait bouillir, on filtre,

on évapore le liquide à sec à deux reprises avec de l'acide azotique et un peu d'acide chlorhydrique, puis on continue le dosage de la potasse au moyen de l'acide perchlorique.

Dosage de l'acide phosphorique. — 4 litres d'eau d'égout sont évaporés à sec; on chauffe au rouge pour détruire la matière organique et on reprend par 10 centimètres cubes d'acide azotique et par 20 centimètres cubes d'eau. On évapore à sec pour insolubiliser la silice; on traite à nouveau par 10 centimètres cubes d'acide azotique et par 20 centimètres cubes d'eau; on filtre et dans le liquide filtré on *ajoute 30 centimètres cubes de nitro-molybdate d'ammoniaque.* On laisse déposer dans un endroit tiède pendant vingt-quatre heures. On recueille sur un double filtre dont l'un sert de tare à l'autre, dans les deux plateaux d'une balance, le précipité qui s'est formé, on le lave avec un peu d'eau contenant 2 $^{0}/_{0}$ d'acide azotique, et finalement avec quelques gouttes d'eau pure. On dessèche à l'étuve à une température comprise entre 80 et 90° et on replace sur les plateaux de la balance les deux filtres, primitivement tarés. L'augmentation de poids de l'un d'eux donne un chiffre qui, multiplié par le coefficient 0,0438, correspond à l'acide phosphorique contenu dans les 4 litres de liquide évaporé.

On peut analyser de la même manière les *vinasses*, en se rappelant qu'elles sont plus riches en potasse, les *eaux de féculerie*, etc.

Les *eaux vannes* sont analysées de la même manière, mais comme elles sont plus riches que les eaux d'égout, surtout en ammoniaque, il convient d'opérer sur des quantités moindres.

Dans les *eaux d'épuration du gaz* on n'aura à chercher que l'ammoniaque, en employant 100 centimètres cubes d'eau et l'acide sulfurique normal.

CHAPITRE IV

ANALYSE DES EAUX PLUVIALES

Il y a lieu de considérer que les eaux pluviales, contenant des matières azotées, des germes et des poussières minérales ou organiques ramassées dans l'air, constituent un milieu très propre au développement d'organismes inférieurs. Pour éviter une altération des substances que l'on recherche, il faut donc se hâter de procéder à l'analyse aussitôt la pluie recueillie, ou tout au moins préparer l'échantillon de telle façon qu'aucune altération ne puisse se produire. D'un autre côté, il faut remarquer que la composition de l'eau d'une même pluie, prise à des moments différents, est loin d'être identique; les premières parties qui tombent se chargent généralement plus que les suivantes, qui ont traversé un air déjà balayé.

§ 1. — DOSAGE DE L'AMMONIAQUE.

Il faut donc, si l'on veut avoir la teneur moyenne de la pluie en ammoniaque, recueillir la totalité de la pluie qui tombe dans un temps considéré et sur une surface déterminée. De cette eau, rendue homogène, on prend 1 litre et demi qu'on introduit dans le ballon de l'appareil de M. Schlœsing pour le dosage de l'ammoniaque (fig. 42); on ajoute 1 gramme de magnésie calcinée et on distille comme dans un dosage ordinaire; cependant les quantités d'ammoniaque contenues dans les eaux, étant généralement très faibles, il convient, pour avoir une plus grande précision, d'employer des liqueurs titrées plus étendues. On étend 100 centimètres cubes d'acide sulfurique titré au $\frac{1}{10}$ à 500 centimètres cubes, on obtient ainsi de l'acide normal à $\frac{1}{50}$, dont 10 centimètres cubes représentent $0^{gr},01225$ d'acide correspondant à $0^{gr},00425$ d'ammoniaque, si l'on est parti d'un acide normal à $61^{gr},25$ d'acide sulfurique monohydraté par litre. Pour opérer la saturation, on emploie, comme liqueur alcaline, de l'eau de chaux également étendue à $\frac{1}{5}$. L'indice de la saturation est du tournesol d'orcine, dont la sensibilité est très grande et qu'on a dissous dans un mélange d'alcool et d'éther. Si la solution est suffisamment concentrée, une goutte de la solution de chaux étendue suffit pour opérer le virage. 10 centimètres cubes d'acide sulfurique sont placés dans un petit ballon de 150 centimètres cubes (fig. 43). Lorsque la distillation est terminée, ce qui arrive

lorsque le petit ballon est presque à moitié plein, on retire en lavant, à l'intérieur

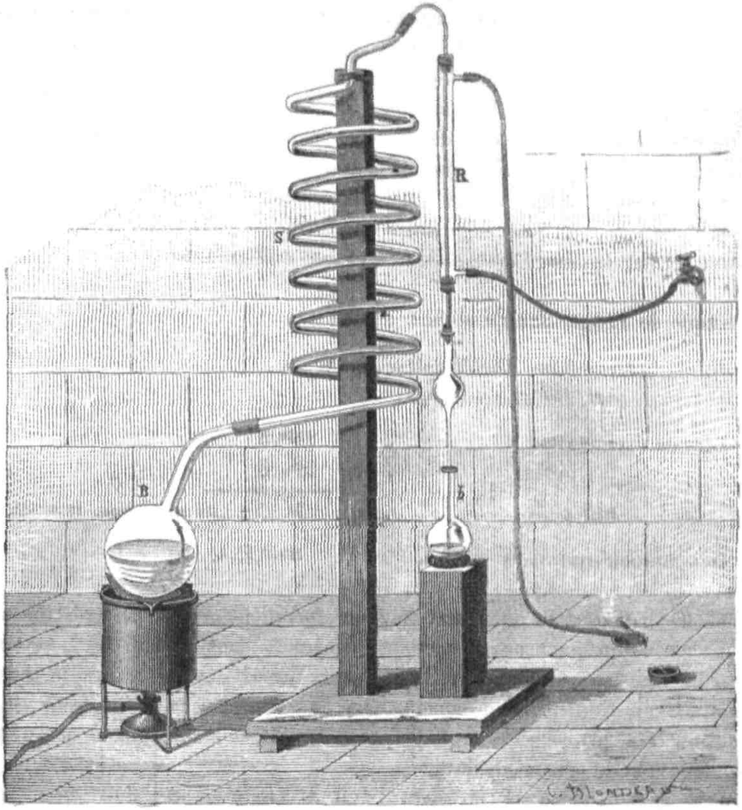


Fig. 42.

et à l'extérieur, le tube effilé plongeant dans l'acide. On chauffe doucement la

Fig. 43.

liqueur recueillie dans le ballon, de manière à la porter à l'ébullition, qu'on main-

tient pendant une minute environ. Cette opération a pour but de chasser l'acide carbonique qui pourrait ôter de la précision au dosage.

On procède dans la liqueur encore chaude au dosage par l'eau de chaux étendue, qu'on ajoute jusqu'au moment du virage. Le titre de l'eau de chaux est pris dans un ballon pareil avec 10 centimètres cubes d'acide à $\frac{1}{50}$, auquel on ajoute assez d'eau pour remplir le ballon à moitié. On ajoute la même quantité de tournesol ; on porte à l'ébullition et on fait le titrage de la même manière. L'eau de chaux est ajoutée au moyen d'une burette de Gay-Lussac, dans le ballon même, en ayant soin de ne pas la laisser couler le long du col et d'agiter constamment le ballon qu'on tient, au moyen d'une pince en bois, au-dessus d'une feuille de papier blanc. Cette manière d'opérer permet de doser l'ammoniaque à $\frac{1}{100}$ de milligramme près.

Exemple de dosage. Eau de pluie : $1^{l},500$.

10 centimètres cubes d'acide sulfurique à
1/50 = $4^{mgr},25$ d'ammoniaque.

Titre de l'acide avant.	$25^{cc},5$
après.	21 ,6
Différence.	3 ,9 = ammoniaque, $0^{mgr},65$
Soit ammoniaque dans 1 litre. . .	$0^{mgr},434$.

Tous les ballons dont on se sert dans ces opérations ont été au préalable remplis d'acide sulfurique pendant quelques semaines, dans le but d'enlever l'alcali du verre. Les flacons renfermant les liqueurs titrées ont été traités de la même manière. L'eau distillée qu'on emploie dans ces expériences doit toujours être la même ; elle a été privée, par une ébullition prolongée, de l'ammoniaque et de l'acide carbonique qu'elle pouvait renfermer.

Lorsqu'on veut opérer sur la neige, il faut la fondre au préalable ; mais dans ce cas il faut s'entourer de précautions spéciales, pour éviter des variations dans le taux de l'ammoniaque. Le procédé le plus convenable consiste à placer la neige dans un vase métallique muni d'un bon couvercle ; on chauffe doucement de manière à opérer la fusion sans dépasser la température de 2 ou 3 degrés. On opère sur l'eau ainsi obtenue comme nous venons de le faire pour l'eau pluviale.

Il convient d'ailleurs de faire tous les transvasements le plus rapidement possible et dans une atmosphère où l'on n'ait pas à craindre l'intervention de vapeurs ammoniacales.

Dosage de l'ammoniaque qui se trouve à l'état de carbonate. — Ce procédé que nous venons de décrire donne la totalité de l'ammoniaque contenue dans l'eau de pluie ou la neige ; dans certains cas il peut être intéressant de savoir quelle est la quantité d'ammoniaque qui se trouve à l'état de carbonate et celle qui peut se trouver à l'état de sels fixes, tels que azotate, sulfate, etc. La première est celle qui se trouvait à l'état de tension dans l'atmosphère et qui s'est dissoute dans l'eau de pluie en vertu de la loi des échanges, entre l'ammoniaque de l'air et celle de l'eau, à une température considérée. Cette détermination peut offrir de l'intérêt

parce qu'elle permettrait, suivant M. Schlœsing, de mesurer la quantité d'ammoniaque existant dans l'air.

La seconde forme de l'ammoniaque fait partie des poussières qui flottent dans l'atmosphère et est ramassée par les eaux pluviales mécaniquement. Pour opérer cette séparation on introduit 1 litre et demi de l'eau à examiner dans le ballon à distiller, auquel le traitement prolongé par l'acide sulfurique concentré aura enlevé toute alcalinité. On distille, mais sans ajouter de magnésie, comme pour le dosage décrit plus haut; le carbonate d'ammoniaque, étant volatil, est recueilli dans l'acide titré. Le liquide restant dans le grand ballon contient l'ammoniaque à l'état de sel fixe; on le laisse refroidir, on y ajoute 1 gramme de magnésie et on refait de nouveau le titrage. On a ainsi, dans la première opération, l'ammoniaque qui se trouve à l'état de tension, en combinaison avec l'acide carbonique, dans le second l'ammoniaque existant à l'état de sels fixes.

Préparation de l'acide titré au $\frac{1}{50}$. — 100 centimètres cubes d'acide titré décime, d'un titre parfaitement déterminé et dont 10 centimètres cubes correspondant à environ 0gr,02125 d'ammoniaque, sont étendus à 500 centimètres cubes avec de l'eau distillée qui aura été au préalable privée d'ammoniaque par une longue ébullition. 10 centimètres cubes de cette liqueur correspondent à environ 0gr,00425 d'ammoniaque. On la conserve dans un flacon bien bouché, et dont l'alcalinité aura été, au préalable, détruite par un long contact avec de l'acide sulfurique concentré.

Préparation de l'eau de chaux au $\frac{1}{5}$. — 200 centimètres cubes d'eau de chaux ordinaire parfaitement limpide sont étendus à un litre avec de l'eau distillée préalablement bouillie. On évite le contact de l'air, autant que possible, dans cette préparation ainsi que dans le maniement du réactif. La burette de Gay-Lussac, qui sert à verser ce liquide, est bouchée par un bouchon de liège; le tube d'écoulement de cette burette est lui-même fermé par un petit tampon de cire jaune qu'on n'enlève qu'au moment de verser la liqueur.

Préparation du tournesol d'orcine. — 5 grammes d'orcine sont placés dans un ballon à fond plat, avec quelques centimètres cubes d'ammoniaque, 25 grammes de carbonate de soude cristallisé et 10 centimètres cubes d'eau; on laisse digérer ce mélange, en l'agitant fréquemment à une température de 60 à 80°, pendant 4 ou 5 jours, et de temps en temps on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque pour maintenir toujours l'odeur ammoniacale. Au bout de ce temps, on ajoute 200 centimètres cubes d'eau et on continue à laisser digérer encore quelques jours, en maintenant la solution ammoniacale, puis on additionne la liqueur d'un léger excès d'acide chlorhydrique; on recueille et on filtre la matière colorante qui s'est précipitée; on la lave à plusieurs reprises avec de l'eau froide et on la dessèche à une température peu élevée.

Pour l'emploi, on dissout 1 à 2 grammes de ce précipité sec dans 100 centimètres cubes d'alcool avec un peu d'éther; on obtient ainsi un tournesol d'une extrême sensibilité, dont le virage se fait sous l'influence des plus petites quantités d'acide ou d'alcali.

§ 2. — DOSAGE DES NITRATES DANS LES EAUX PLUVIALES.

On admet que les phénomènes électriques dont l'atmosphère est le siège donnent naissance à des combinaisons oxygénés de l'azote, acide azotique et acide azoteux qui, trouvant de l'ammoniaque dans l'atmosphère à mesure de leur formation, se combinent à cette base pour former des sels flottant à l'état de poussière ténue dans l'atmosphère et que les eaux pluviales ramassent sur leur passage et ramènent vers le sol. Les quantités d'acide nitrique et nitreux que contiennent les eaux pluviales sont extrêmement faibles ; pour les déterminer avec certitude, il convient donc d'opérer sur de grandes quantités d'eau. Lorsque les quantités d'eau sur lesquelles on opère sont trop minimes, il arrive que l'erreur qu'on peut commettre dépasse de beaucoup la valeur des quantités à doser et que par suite les résultats obtenus sont tout à fait illusoires. Cependant comme les quantités d'eau qu'on peut recueillir dans un temps donné sont essentiellement variables et qu'il y a lieu d'opérer sur la totalité de la pluie, puisque les parties qui tombent en premier lieu sont plus chargées de nitrates que les dernières, il faut adopter un procédé permettant d'opérer sur des quantités variables et cependant suffisamment grandes. D'un autre côté, les nitrates étant assez rapidement décomposés sous l'influence des organismes qui pullulent dans les pluies, il faut que l'évaporation se fasse aussitôt que possible après qu'on a recueilli les eaux pluviales. Ces dernières observations s'adressent autant aux eaux de source, de rivière, de drainage, à l'eau de mer, etc., qu'aux eaux météoriques. Aussi lorsqu'on a conservé pendant un certain temps des eaux dans des flacons, ne retrouve-t-on pas la quantité de nitrate qui y existait originairement, cette quantité ayant pu diminuer suivant les circonstances, par suite d'une réduction des nitrates ou d'une formation de matières azotées organiques, ayant pu augmenter dans d'autres circonstances sous l'influence du ferment nitrique, dans le cas où les eaux contenaient de l'ammoniaque ou des matières organiques azotées. Aussi doit-on accorder peu de confiance aux déterminations faites sur des échantillons d'eau qui n'ont pas été analysés immédiatement après le prélèvement ou dans lesquels on n'a pas tout au moins, par un procédé approprié, arrêté les transformations qui eussent pu s'y accomplir.

Détermination de l'acide nitrique à poste fixe. — Sur une terrasse ou sur tout autre endroit élevé de quelques mètres au-dessus du niveau du sol, on installe une feuille de zinc à bords relevés, ayant 1 mètre carré de surface. Les bords relevés verticalement ont 5 centimètres de hauteur. L'appareil est incliné de telle sorte que l'écoulement se fasse par l'un des angles dans lequel on a soudé une tubulure. Un flacon en verre de 10 litres est placé sous cette tubulure. Une précaution indispensable est de se placer dans un endroit découvert et à l'abri de cheminées ou de foyers de combustion quelconques, qui, par l'acide nitrique ou nitreux qu'ils dégagent en notable quantité, pourraient vicier les résultats des analyses. Avant de recueillir la pluie il est prudent de laver le pluviomètre avec de l'eau distillée, pour enlever les poussières de nitrates qui ont pu s'y déposer.

On peut se placer à plusieurs points de vue, soit qu'il s'agisse de rechercher des

quantités de nitrate produites pendant une pluie observée, ou pendant une période de 24 heures, soit qu'on veuille déterminer les moyennes mensuelles ou annuelles Dans le premier cas, on mesure l'eau aussitôt qu'elle est recueillie ; on la verse en totalité ou par fractions dans un ballon de 2 ou 3 litres, dans lequel on introduit une pastille de potasse. On fait vivement bouillir le ballon soit sur un fort bec de gaz, soit sur un bon feu de charbon. Si tout le liquide n'a pas pu être introduit à la fois dans le ballon, il est prudent d'arrêter le feu et de laisser refroidir partiellement avant chaque nouvelle addition de liquide. Lorsque les quantités d'eau sont très considérables, on peut remplacer le ballon par un vase métallique à orifice étroit, tel que la cucurbite d'un alambic sur laquelle on a laissé le chapiteau. Une seule pastille de potasse suffit, quelle que soit la quantité d'eau à évaporer. Dans l'un ou l'autre cas, lorsque le volume d'eau est suffisamment restreint et amené de 200 à à 300 centimètres cubes, on laisse refroidir et on transvase dans un ballon plus petit de 300 centimètres cubes environ, dans lequel on continue l'évaporation, jusqu'à ce que le volume ne soit plus que de 15 à 20 centimètres cubes. On verse alors dans une petite capsule à fond plat, en lavant le ballon une ou deux fois avec quelques gouttes d'eau distillée. Lorsque le résidu boueux qui se produit toujours est très abondant, on filtre sur un tout petit filtre plat, ou bien on décante si cela est possible. Le liquide recueilli dans la capsule est évaporé à sec dans une étuve placée à l'abri des vapeurs acides et dans laquelle ne pénètrent pas les gaz de la combustion. Il est indispensable pendant toute la durée de l'évaporation de se placer à l'abri de l'intervention de l'air et surtout des gaz du foyer. Il a été démontré en effet que, pendant la combustion, il se produisait de l'acide nitrique et de l'acide nitreux, et que chaque fois qu'une évaporation d'eau était faite dans un vase ouvert, comme une capsule par exemple, on retrouvait dans le liquide concentré, surtout lorsqu'il était alcalin, des quantités très appréciables de ces produits nitrés dus aux gaz des foyers. Aussi les anciennes observations, dans lesquelles on ne s'est pas prémuni contre cette cause d'erreur, doivent-elles être regardées comme inexactes.

Le dosage se fait par la méthode de M. Schlœsing, en transformant les nitrates et les nitrites, qu'il n'y a pas lieu de distinguer dans ces recherches, en bioxyde d'azote que l'on mesure en volume. Dans ce but on délaye le contenu de la capsule refroidie dans 1 ou 2 centimètres cubes d'eau et on verse par l'entonnoir *e* (fig. 44) dans le ballon *b* ; on lave à deux reprises la capsule chaque fois avec 2 centimètres cubes de solution de protochlorure de fer, en ajoutant dans la capsule 1 goutte d'huile d'olive ; on achève le lavage de la capsule par de l'acide chlorhydrique, en lavant trois ou quatre fois, chaque fois avec 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ; finalement, on lave avec 8 ou 10 gouttes d'eau qu'on laisse couler doucement dans le ballon, en évitant le mélange des liquides superposés qui s'y trouvent déjà ; ensuite, retirant l'entonnoir, on adapte à la tubulure *t* le tube de caoutchouc amenant l'acide carbonique pur, qu'on fait passer bulle à bulle pendant 4 ou 5 minutes en tenant l'extrémité du tube abducteur *t'* plongée dans le mercure. Lorsque le ballon est ainsi rempli d'acide carbonique, on place sur l'extrémité recourbée de *t'* une cloche divisée en $\frac{1}{10}$ de centimètre cube et d'un volume total d'environ 30 centimètres cubes, préalablement remplie de mercure et contenant 10 centimètres cubes de solution de potasse caustique à $\frac{1}{3}$; on ferme la pince *p* pour arrêter le courant d'acide carbonique et on chauffe le ballon au moyen d'une petite lampe à alcool dont la flamme ne doit

pas avoir plus de 2 ou 3 centimètres de longueur. Les premières bulles d'acide carbonique qui se dégagent doivent être absorbées en totalité dans la cloche. S'il n'en était pas ainsi, il serait resté de l'air dans le ballon et il faudrait continuer à faire passer le courant d'acide carbonique. On porte à l'ébullition le contenu du ballon et on le maintient aussi longtemps qu'il se dégage du gaz; il est même prudent de la prolonger jusqu'à ce que le liquide contenu dans le ballon soit réduit à peu près de moitié. A ce moment on fait passer, en ouvrant légèrement la pince *p*, une ou deux bulles d'acide carbonique dans le ballon et l'on répète cette opération deux ou trois fois, en attendant chaque fois que l'ébullition ait chassé dans la cloche cet acide

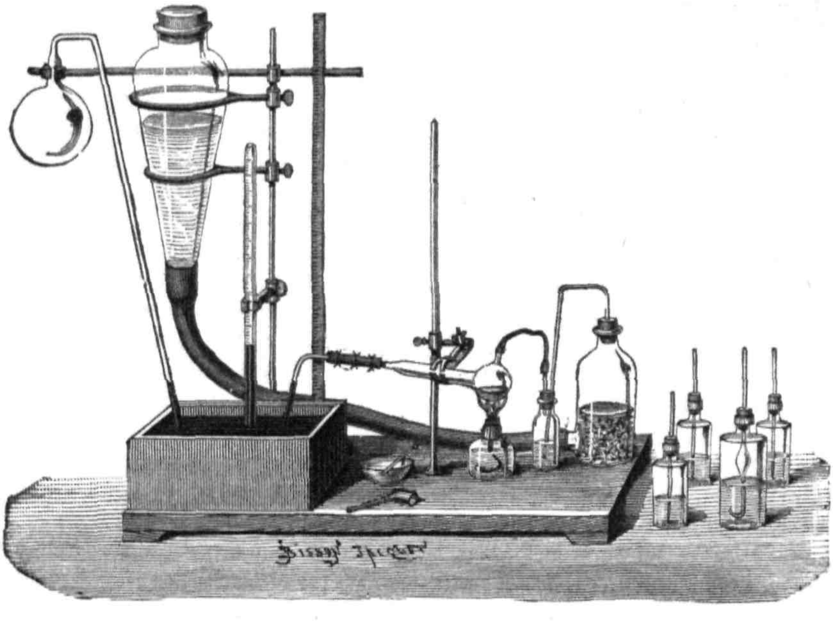


Fig. 44

carbonique introduit. Puis, tout dégagement gazeux ayant cessé, on enlève la cloche; on sort le tube *t'* du mercure, et l'on éteint le feu. Au bout de quelques minutes, lorsque tout l'acide carbonique a été absorbé par la potasse et que le contenu de la cloche s'est mis en équilibre de température avec le milieu ambiant, on lit le volume du gaz, on note en même temps la hauteur du mercure et celle de la potasse dans la cloche, ainsi que la température et la pression atmosphérique; on a ainsi tous les éléments pour calculer le volume du bioxyde d'azote à 0° et à 760 millimètres, en observant que la tension de vapeur de la solution de potasse est sensiblement égale aux $\frac{2}{3}$ de la tension de la vapeur d'eau à la même température et que sa densité est 10 fois moindre que celle du mercure; une colonne de 1 centimètre de solution potassique équivalant ainsi à une colonne de mercure de 1 millimètre. Dans des essais demandant une très grande précision, il est bon de faire une correction au volume de ce gaz, en faisant une opération à blanc avec les mêmes quantités de réactif et dans

les mêmes conditions. Cette correction est généralement de $\frac{2}{10}$ de centimètre cube. Chaque centimètre cube de bioxyde d'azote calculé à 0° et à 760 millimètres équivaut à 2^{mg},45 d'acide azotique.

Lorsqu'il s'agit de déterminer des moyennes mensuelles, on peut se borner à faire une détermination tous les mois, mais en recueillant et évaporant à mesure qu'on les obtient la totalité des eaux pluviales tombées sur le pluviomètre ; il n'est cependant pas nécessaire dans ce cas d'avoir un récepteur de grande surface, il suffit d'avoir une feuille de zinc carrée de 50 centimètres de côté, représentant ainsi une surface de $\frac{1}{4}$ de mètre carré. Les eaux sont recueillies toutes les vingt-quatre heures, évaporées dans un ballon en ajoutant chaque fois une goutte de solution de potasse à $\frac{1}{10}$. Les liqueurs concentrées à un petit volume sont versées à mesure dans une même capsule constamment placée dans une étuve à l'abri des vapeurs acides ou des gaz de la combustion. Les eaux sont ainsi évaporées au fur et à mesure et aucune modification ne se produit dans les proportions de nitrates qu'elles renferment. On procède à la fin du mois au dosage de l'acide nitrique en suivant les prescriptions données plus haut.

Détermination de l'acide nitrique dans les stations éloignées. — Il peut être important de recueillir les eaux de pluie dans différentes régions, afin de les comparer au point de vue de leur apport en nitrates ; mais comme les opérations nécessitées par le dosage sont délicates, il a paru utile de trouver un procédé permettant de préparer les eaux de pluie de manière à les réduire à un petit volume et à conserver inaltérés les nitrates qu'elle renferme, afin de pouvoir les rapporter sous cette forme réduite au laboratoire où le dosage précis en est possible. Ce but est atteint par l'évaporation des eaux à un petit volume et par la conservation de ce produit concentré dans l'alcool.

On se sert d'un pluviomètre portatif pouvant être plié (fig. 45 et 46) et constitué

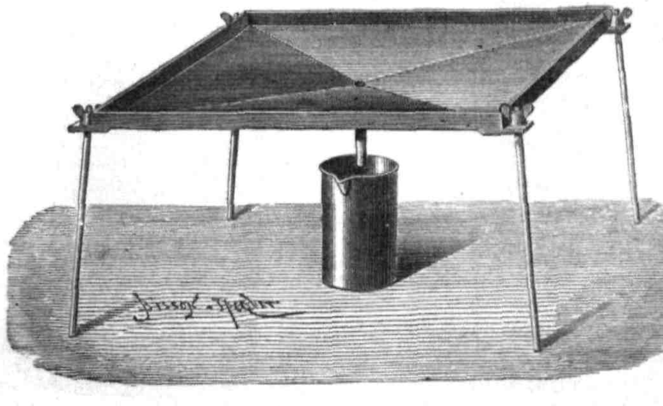


Fig. 45

par un cadre en fer à cornière de 1 mètre de côté sur lequel est tendu un tissu imperméable formé par de la toile de tente, disposé de manière à permettre l'écoulement de l'eau ; au moment d'installer cet appareil, on le déplie et on ajuste, aux quatre

angles, des pieds se fixant aux fers à cornière au moyen d'une vis et d'un écrou. Les pieds sont eux-mêmes enfoncés dans le sol de manière à donner de la stabilité à l'appareil. L'écoulement de l'eau se fait par le centre de la toile dans un sceau en

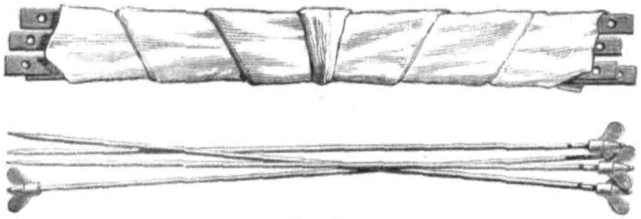


Fig. 46.

zinc placé au-dessous. Il est bon, pour faciliter cet écoulement et surtout pour empêcher le vent de soulever la toile, de placer sur la partie centrale un poids de 1 à 2 kilogrammes, par exemple une pierre préalablement lavée.

Lorsque les quantités d'eau sont très considérables, il est inutile de les évaporer

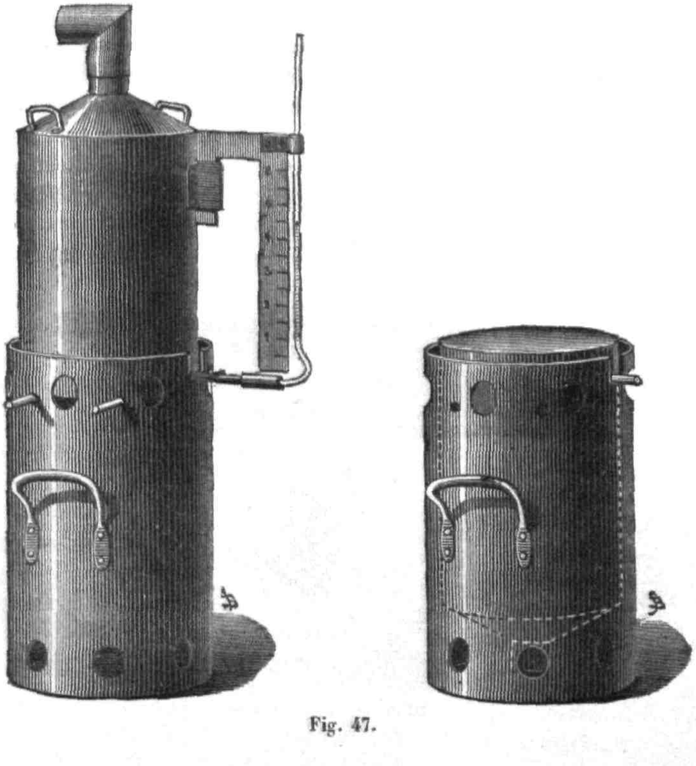


Fig. 47.

en totalité. Dans ce cas, après les avoir rendues homogènes par l'agitation, on les mesure, et on verse une certaine quantité, soit 4 à 5 litres, dans le vase (fig. 47), qui porte un tube à niveau permettant de lire le volume introduit. Lorsque les

quantités d'eau ne dépassent pas 4 à 5 litres, on les évapore en totalité après avoir déterminé leur volume dans le vase gradué et dans lequel se fait l'évaporation. On ajoute dans chaque opération une seule pastille de potasse, quelle que soit la quantité d'eau évaporée. Ce vase est placé sur un fourneau spécial dans lequel on entretient un bon feu ; le tube à niveau s'engage dans une échancrure ménagée dans ce but; l'orifice du vase d'évaporation est muni d'un tube coudé destiné à empêcher les poussières d'y pénétrer. On évapore ainsi, en entretenant une forte ébullition, jusqu'à ce qu'on voie par le tube à niveau que le liquide est réduit à un volume voisin de 500 centimètres cubes; le liquide est alors transvasé dans un ballon d'environ 1 litre, dans lequel on active la concentration sur un fourneau à pétrole (fig. 48); fourneau qu'on trouve dans le commerce et dont l'emploi est presque aussi

Fig. 48.

commode que celui du gaz. Lorsque le volume du liquide n'est plus que d'environ 50 centimètres cubes ; on laisse refroidir et on ajoute dans le ballon 60 centimètres cubes d'alcool fort à 96°, contenu dans un flacon de 100 centimètres cubes préparé dans ce but; on agite vivement le ballon et on transvase dans le même petit flacon le liquide du ballon, en ayant soin de le laisser égoutter. Le flacon est bouché au moyen d'un bouchon de caoutchouc et rapporté ensuite au laboratoire après un temps indéterminé ; aucune modification ne se produit dans la proportion des nitrates. Lorsqu'on veut procéder au dosage, on évapore à sec le contenu du flacon et on opère comme nous l'avons dit plus haut en parlant des résidus de l'évaporation des eaux pluviales.

Le cadre en toile est un appareil destiné plutôt à recueillir les eaux pluviales en quantité suffisante pour l'évaporation, qu'à les recueillir de manière à mesurer rigoureusement la quantité d'eau tombée. Dans certains cas même, le seau en zinc peut

se trouver insuffisant pour contenir toute l'eau tombée. On a donc adjoint à cet appareil un petit pluviomètre uniquement destiné à mesurer les quantités réelles d'eau de pluie tombées sur une surface donnée, surtout dans le cas des pluies tropicales, dont l'intensité est quelquefois si grande. Ce dernier appareil se compose d'un cylindre en zinc, disposé en forme d'entonnoir à la partie supérieure, sous lequel est placé un récipient en zinc sous forme de flacon (fig. 49) pouvant contenir un

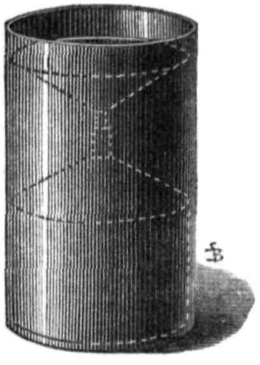


Fig. 49.

volume d'eau relativement considérable : cette eau est mesurée en la transvasant dans un récipient gradué.

Lorsque l'on veut obtenir les moyennes mensuelles, on peut se servir de l'eau recueillie dans le petit pluviomètre seulement ; dans ce cas, après avoir mesuré l'eau, on l'introduit dans un ballon de 1 litre, dans lequel on a mis au commencement du mois et une fois pour toutes une pastille de potasse. On évapore l'eau de manière à l'amener à un volume d'environ 20 centimètres cubes ; après refroidissement on y ajoute 30 à 40 centimètres cubes d'alcool à 96° et on bouche le ballon. Lorsqu'on a recueilli une nouvelle quantité d'eau de pluie, on la remet dans le même ballon, on évapore de nouveau à 20 centimètres cubes, on ajoute le même volume d'alcool et on bouche le ballon. On continue ainsi jusqu'à la fin du mois, en gardant constamment dans le ballon le résidu des évaporations précédentes et, après chaque concentration, ajoutant de l'alcool et bouchant le ballon ; à la fin du mois, le volume étant de nouveau réduit, après la dernière évaporation, à 20 ou 30 centimètres cubes, on ajoute 60 centimètres cubes d'alcool et on transvase le tout dans un petit flacon de 100 centimètres cubes bouché avec un bouchon de caoutchouc ; ce flacon, rapporté au laboratoire après un temps indéterminé, est analysé comme le précédent.

Vérification de la pureté du bioxyde d'azote. — Le gaz recueilli dans la cloche est du bioxyde d'azote, mélangé de 2 à 3 dixièmes de centimètre cube de gaz étranger ; lorsque le volume est notable, c'est-à-dire lorsqu'il dépasse 1 à 2 centimètres cubes, il suffit de le lire et de retrancher dans toutes les observations $\frac{2}{10}$ à $\frac{3}{10}$ de centimètre cube ; cette correction ayant été déterminée dans une expérience à blanc ;

mais dans le cas où le volume du gaz est très faible, inférieur à 1 centimètre cube, on peut se demander si c'est réellement du bioxyde d'azote. Dans ce but on introduit dans la cloche, après avoir lu le volume primitif, 1 centimètre cube d'oxygène. S'il existe du bioxyde d'azote dans la cloche, il y a contraction et cette contraction est proportionnelle à la quantité de bioxyde d'azote; pour rendre facile cette opération, on a disposé sur la cuve un ballon de 500 centimètres cubes dont le col recourbé a au moins 40 centimètres cubes de longueur (fig. 44); dans ce ballon on a préalablement fait le vide, on y a introduit de l'oxygène, et fait le vide à nouveau pour opérer un lavage; finalement on a rempli d'oxygène pur; il est facile de faire ce remplissage en reliant le col étiré du ballon à une cornue contenant du chlorate de potasse, par l'intermédiaire d'un tube à T dont une des branches communique avec une trompe à faire le vide. Le col étiré du ballon reste constamment immergé dans le mercure. Pour obtenir 1 centimètre cube d'oxygène on place sur l'orifice une très petite cloche de la contenance de 1 centimètre cube et qu'on a préalablement remplie de mercure; on chauffe le ballon au moyen d'une lampe à alcool; de l'oxygène se dégage, remplit la petite cloche d'un volume constant de 1 centimètre cube, qu'on retourne ensuite sous la cloche dans laquelle se trouve le bioxyde d'azote.

§ 3. — DOSAGE DES NITRATES ET DES NITRITES RÉUNIS.

Lorsqu'on emploie le procédé qui vient d'être décrit pour le dosage des nitrates, dans le cas où il existe en même temps une quantité notable de nitrites, on peut craindre de perdre, pendant le lavage par le protochlorure de fer et l'acide chlorhydrique, une petite quantité de bioxyde d'azote. Il est prudent, dans ce cas, de recourir à un artifice facile à réaliser sans compliquer l'opération. Dans les eaux pluviales cette précaution est inutile.

On verse dans la petite cornue, après l'avoir dissoute dans quelques gouttes d'eau, la substance à analyser, on lave 4 ou 5 fois, avec 5 ou 6 gouttes d'eau chaque fois, et on introduit le tout dans la cornue. Le volume total du liquide introduit ne doit pas dépasser 4 ou 5 centimètres cubes. D'un autre côté on a substitué, au petit flacon laveur de l'appareil à acide carbonique, un petit flacon analogue (fig. 50) qui n'en diffère que par la disposition du tube abducteur *t* qui s'allonge jusqu'au milieu du flacon et qui se recourbe de manière à toucher la paroi.

Dans ce flacon, on a mis un mélange de 1 partie de solution de protochlorure de fer et de 2 parties d'acide chlorhydrique, mais de manière à ce que le tube abducteur ne plonge pas dans ce liquide.

Tout étant disposé alors comme dans le dosage ordinaire, on fait passer le courant d'acide carbonique de manière à chasser l'air complètement, puis, ce courant étant interrompu, on place la cloche sur le tube abducteur de la cornue, on incline légèrement le petit flacon à protochlorure, de manière à faire plonger le tube abducteur recourbé dans le liquide, et on dégage un peu d'acide carbonique, qui fait remonter, dans la cornue, par sa pression, le mélange de protochlorure et d'acide chlorhydrique.

Quand on en a introduit une quantité suffisante, à peu près égale à celle qu'on

met généralement dans les dosages, on interrompt le courant d'acide carbonique, on remet le petit flacon dans sa position normale et on continue le dosage de la

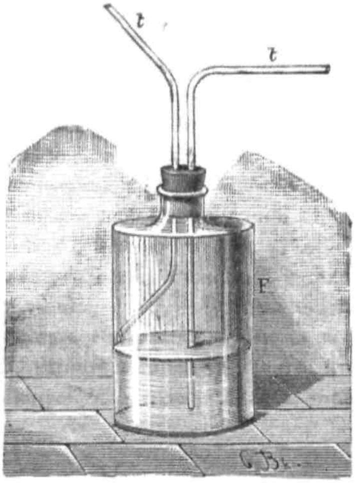


Fig. 50.

manière ordinaire. Dans cette opération il n'a pu y avoir, du fait de la présence des nitrites, aucune déperdition de bioxyde d'azote.

§ 4. — DOSAGE DES NITRITES PAR LA MÉTHODE DE M. CHABRIER.

On trouve souvent, dans la terre et dans les eaux, des nitrites en même temps que des nitrates, et c'est généralement la preuve d'une aération insuffisante : ainsi le ferment de la nitrification, qui oxyde les matières azotées organiques et les sels ammoniacaux, produit souvent en même temps que des nitrates une certaine quantité de nitrites lorsque l'accès de l'air atmosphérique est limité et que par suite l'oxygène *n'existe pas en abondance*. De même dans un sol ou dans une eau dans lesquels l'air fait défaut, les nitrates préexistants peuvent subir une désoxydation partielle et se transformer en nitrites. Les phénomènes électriques dont l'atmosphère est le siège donnent également naissance à des nitrites qu'on retrouve dans l'air et dans les eaux pluviales. On peut donc regarder les nitrites comme étant très répandus dans la nature et leur dosage présente dans bien des cas un intérêt véritable.

Nous avons indiqué plus haut une méthode qualitative permettant de reconnaitre la présence des nitrites. Cette méthode est fondée sur l'oxydation que produit l'acide nitreux lorsqu'on le met en contact avec un iodure et qui a pour effet de mettre l'iode en liberté. Si dans le même liquide se trouve de l'amidon, on obtiendra cette coloration bleue d'une si grande intensité due à la formation de l'iodure d'amidon. Cette réaction a servi de point de départ à M. Chabrier pour établir sa méthode de dosage. Il met en contact le liquide dans lequel se trouve le nitrite à

doser avec un excès d'iodure de potassium additionné d'un peu d'amidon. Il ajoute de l'acide sulfurique à ce mélange; aussitôt l'acide nitreux est mis en liberté et produit, avec l'iodure, une quantité d'iode proportionnelle. On voit donc apparaître la coloration de l'iodure d'amidon. Si maintenant nous ajoutons peu à peu, à l'aide d'une burette graduée, une solution titrée d'un corps réducteur tel que l'hyposulfite de soude, ce corps s'oxydera aux dépens de l'iode libre, qui se transforme de nouveau en iodure et par suite ne réagira plus sur l'amidon. La coloration bleue disparaîtra. La quantité d'hyposulfite ajoutée pour arriver à ce résultat est proportionnelle à la quantité d'iode mis en liberté, qui est elle-même proportionnelle à la quantité d'acide nitreux. Cette solution d'hyposulfite sera titrée de telle sorte qu'un volume connu équivaudra à une quantité déterminée d'acide nitreux; mais dans toute cette série d'opérations il faut éviter d'une façon absolue le contact de l'air. En effet, en se désoxydant l'acide nitreux donne naissance à du bioxyde d'azote, et celui-ci, s'il rencontrait de l'air, donnerait de nouveau naissance à des combinaisons plus oxygénées capables de réagir sur l'iodure. Le dosage deviendrait donc impossible.

Soit le cas d'une eau dans laquelle on a constaté qualitativement la présence d'une certaine quantité de nitrite. S'il s'agissait d'une terre, les opérations seraient les mêmes, seulement il eût fallu au préalable laver la terre avec de l'eau exempte de nitrite et en opérant le lavage par décantation et assez rapidement pour que la submersion de la terre par l'eau, pendant le lavage, ne risque pas d'amener des phénomènes réducteurs qui pourraient produire des nitrites aux dépens des nitrates. Il est bon d'opérer en général sur 1 kilogramme de terre. Pour l'eau, on en évaporera des quantités variables suivant sa richesse présumée en nitrites; il faut compter évaporer en moyenne 5 à 10 litres de liquide.

On procède à l'évaporation dans un grand ballon dans lequel on ajoute les liquides à mesure qu'ils s'évaporent. On choisit le ballon au lieu de la capsule, parce que les produits de la combustion du foyer de l'évaporation contiennent des nitrites et qu'on risquerait par suite, en évaporant dans un vase largement ouvert, d'introduire une cause d'erreur de ce chef. Lorsque le liquide est concentré au volume d'environ 100 centimètres cubes, on le transvase dans un ballon plus petit dans lequel on achève d'évaporer jusqu'au volume de 10 à 15 centimètres cubes. On filtre sur un très petit filtre et on reçoit le liquide dans un flacon à trois tubulures F (fig. 51), de 100 centimètres cubes de capacité à peu près. L'une des tubulures porte un bouchon dans lequel s'engage une burette de Mohr graduée qui est remplie d'acide sulfurique étendu à 5 %. L'autre tubulure porte un bouchon analogue, également muni d'une burette qui contient la solution titrée d'hyposulfite de soude. La tubulure du milieu porte un autre bouchon percé d'un trou dans lequel s'engage librement un tube plongeant T, destiné à amener le gaz inerte au milieu duquel la réaction doit s'accomplir. Ce tube entre librement et sans frottement dans le bouchon pour que, dans l'espace annulaire compris entre les deux, les gaz ayant traversé le flacon puissent s'écouler. On ajoute à la solution concentrée contenue dans le flacon quelques centimètres cubes d'une solution d'iodure de potassium, en excès par rapport à la quantité présumée d'acide nitreux et 1 centimètre cube d'un empois clair et fraîchement préparé d'amidon. Puis, par la tubulure du milieu, on fait arriver un courant de gaz inerte. Lorsque, au bout de quelques minutes, on juge

que tout l'air a été expulsé du flacon, on procède au dosage, tout en laissant continuer le dégagement gazeux.

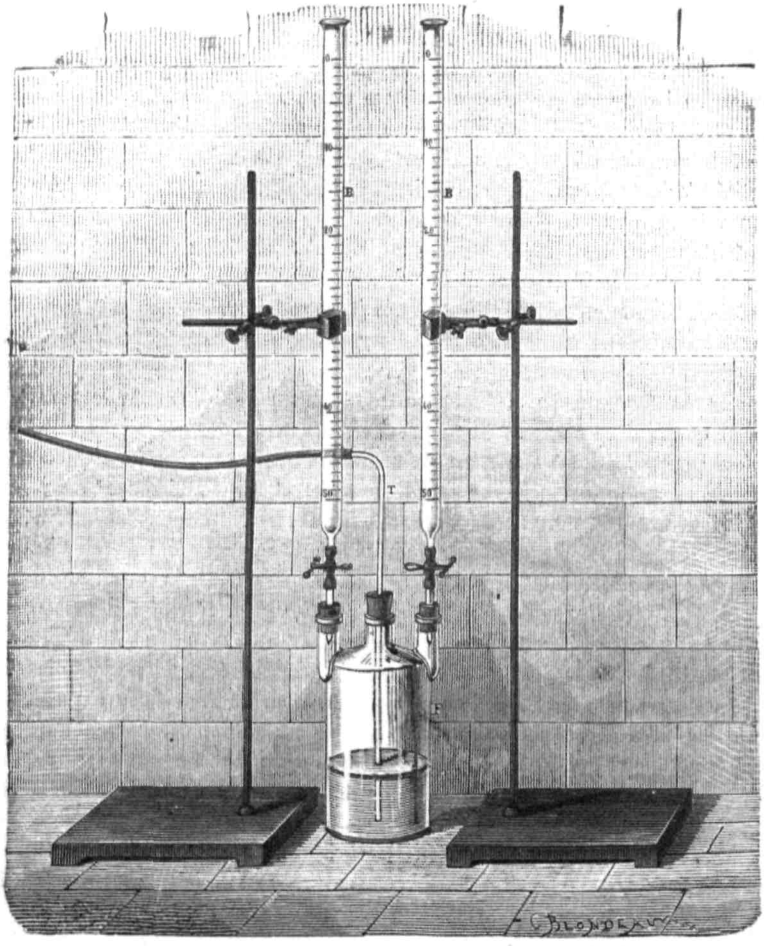


Fig. 51.

On fait d'abord tomber quelques gouttes d'acide sulfurique étendu. Aussitôt le liquide se colore en bleu; on fait disparaître cette coloration en y introduisant la quantité d'hyposulfite strictement nécessaire. On fait de nouveau tomber quelques gouttes d'acide sulfurique, et si la coloration se produit, de l'hyposulfite de soude pour la faire disparaître. On continue ainsi alternativement à ajouter de petites quantités d'acide sulfurique et d'hyposulfite jusqu'au moment où une addition d'acide ne donne plus la réaction bleue. On lit alors la quantité d'hyposulfite de soude employée, qui sert de mesure à la quantité de nitrite existant dans le liquide analysé.

Préparation et titrage de la liqueur d'hyposulfite. — On prépare une solution concentrée d'hyposulfite contenant 250 grammes de ce sel par litre ; pour l'usage on étend cette solution au $\frac{1}{100}$ ou au $\frac{1}{1000}$, suivant les quantités de nitrites présumées, c'est-à-dire lorsque cette quantité est relativement considérable, on étendra 10 centimètres cubes de la solution concentrée à 1 litre ; pour les quantités plus faible de nitrites on étend 1 centimètre cube de la solution concentrée à 1 litre ; on emploiera à cet effet de l'eau préalablement bouillie.

Pour titrer les dissolutions étendues d'hyposulfite, on peut se servir d'une solution d'iode faite en dissolvant d'abord $3^{gr},348$ d'iode pur dans 80 centimètres cubes d'eau additionnée d'une quantité suffisante d'iodure de potassium pour dissoudre tout l'iode. Cette solution est amenée au volume de 1 litre, elle est constituée de telle sorte que chaque centimètre cube équivaut à 1 milligramme d'acide azoteux AzO^3. — Pour opérer le titrage de la solution d'hyposulfite, on procède exactement comme s'il s'agissait d'un dosage de nitrite en opérant sur 10 centimètres cubes de la solution d'iode et en ajoutant de l'empois d'amidon comme on a fait dans ce dernier cas, mais en supprimant l'acide sulfurique. — On fait tomber l'hyposulfite jusqu'à ce que la décoloration soit obtenue. Le volume d'hyposulfite employé représentera 10 milligrammes d'acide azoteux. Ce titrage correspond à la solution d'hyposulfite étendue à $\frac{1}{100}$.

Pour titrer la solution d'hyposulfite étendue à $\frac{1}{1000}$, on se servira de la solution d'iode qu'on aura étendue à $\frac{1}{10}$. — Dans ce dernier cas, le volume d'hyposulfite employé pour décolorer 10 centimètres cubes de solution décime d'iode représentera 1 milligramme d'acide azoteux.

Exemple de calcul. — Le volume d'hyposulfite nécessaire pour produire la décoloration dans le cas d'une opération faite sur 10 litres d'eau a été de $13^{cc},8$; le volume employé pour opérer la décoloration de 10 centimètres cubes de liqueur normale d'iode a été de $21^{cc},3$; nous avons donc la proportion : $\frac{13,8 \times 0,010}{21,3} = 0,00601$ d'acide azoteux, soit pour 1 litre $0^{mg},601$.

Remarque. — Le gaz inerte en présence duquel doit se produire la réaction peut être l'acide carbonique ; mais si l'on se sert, pour préparer ce gaz, d'acide chlorhydrique ordinaire, on a souvent des composés chlorés dans l'acide carbonique dégagé. Dans ce cas l'analyse est complètement faussée ; il faut se servir pour attaquer le marbre d'acide chlorhydrique pur, ou mieux d'acide sulfurique dilué.

Nous avons obtenu de meilleurs résultats en nous servant de gaz d'éclairage, pris aux robinets des prises de gaz. Ce gaz ne renferme aucun produit pouvant influencer la réaction.

§ 5. — DOSAGE DES CHLORURES DANS LES EAUX PLUVIALES.

Les eaux pluviales contiennent fréquemment des chlorures, surtout dans le voisinage des mers ; une certaine quantité d'eau de mer en suspension dans l'air vient se mélanger aux eaux de pluie ; pour faire le dosage du chlore, il suffit d'éva-

porer 2 ou 3 litres d'eau à un volume de 50 centimètres cubes, on filtre et dans la liqueur filtrée, additionnée d'acide azotique, on verse de l'azotate d'argent en léger excès ; on recueille le chlorure d'argent et on le pèse après l'avoir chauffé comme dans un dosage ordinaire.

§ 6. — DOSAGE DES SULFATES DANS LES EAUX PLUVIALES.

Les sulfates sont généralement abondants dans les eaux pluviales; ils viennent principalement de poussières de sulfate de chaux flottant dans l'air. Pour doser l'acide sulfurique on concentre à un volume de 50 à 100 centimètres cubes deux ou trois litres d'eau, en ajoutant, vers la fin de l'évaporation, 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et en ayant soin de chauffer encore pendant quelques minutes après avoir ajouté cet acide. On filtre et dans la solution filtrée on verse à l'ébullition un léger excès de chlorure de baryum ; le précipité de sulfate de baryte est recueilli, séché, calciné et pesé avec les précautions d'usage.

§ 7. — DOSAGE DES BASES CONTENUES DANS LES EAUX PLUVIALES.

Il peut dans quelques cas être intéressant de déterminer les différentes substances contenues dans les eaux de pluie; telles que la soude, la chaux, la potasse, ou encore les matières tenues en suspension ; il convient pour faire les recherches d'opérer sur 4 ou 5 litres d'eau. En laissant déposer pendant 24 heures et recueillant le dépôt sur un petit filtre taré avec un filtre de dimension pareille et le desséchant, on obtient la somme des matières terreuses. Le liquide clair est évaporé à un petit volume en présence d'acide azotique ; la chaux est déterminée à l'état d'oxalate de chaux; la potasse à l'état de perchlorate, et la soude à l'état de sulfate. Lorsqu'on recherche cette dernière base, il est bon de faire l'évaporation dans une capsule de platine et d'éviter autant que possible l'emploi de vases en verre.

§ 8. — RECHERCHE DE L'ALCOOL DANS LES EAUX.

On sait que l'alcool est un produit essentiel ou accessoire de la plupart des fermentations, et qu'on le trouve fréquemment dans les produits de transformation des matières organiques sous l'influence des organismes inférieurs. Dans le sol il existe de la matière organique en abondance, principalement les résidus de la vie végétale, qui se trouve constamment en décomposition. Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que l'on puisse trouver de l'alcool dans la terre végétale. Son origine s'explique facilement, et ce sol contient en général assez d'alcool pour qu'il soit facile de caractériser et même d'extraire ce corps en opérant sur des masses de terre relativement peu considérables.

Nous ne parlerons pas ici de la constatation de l'alcool dans le sol, mais seule-

ment de la manière de reconnaître sa présence dans les eaux météoriques ainsi que dans les eaux de source ou de rivière ou dans l'eau de la mer.

Bien que l'alcool se forme abondamment au sein de la terre végétale, il doit se diffuser dans l'atmosphère en vertu des lois de la tension des vapeurs. Lorsque la vapeur d'eau contenue dans l'air se condense et revient au sol sous forme de pluie, de neige, elle doit donc condenser une certaine quantité de l'alcool qui se trouvait dans l'atmosphère. C'est dans ces eaux que nous chercherons à constater la présence de l'alcool, et nous devons penser *à priori* que ces proportions d'alcool seront d'autant plus fortes, toutes choses égales d'ailleurs, que la température des eaux formées dans l'atmosphère est elle-même plus basse.

Dans les eaux de source et de rivière nous pouvons considérer l'alcool comme venant principalement du sol que ces eaux ont traversé. Dans la mer, dans laquelle les phénomènes de décomposition de la matière organique sont si énergiques, la présence de l'alcool s'explique facilement.

Nous supposerons le cas d'une eau de pluie dans l'exemple que nous allons donner. Les mêmes procédés s'appliquent d'ailleurs à toutes les eaux en général.

Le premier point à observer, c'est d'opérer sur une eau pluviale prise au moment même où elle tombe, car ces eaux renferment des matières organiques, des poussières voltigeant dans l'air et en même temps les germes des organismes qui pourraient amener une fermentation. En laissant donc les eaux pluviales abandonnées à elles-mêmes pendant quelque temps, on verrait s'y produire des altérations qui pourraient entraîner la production d'alcool. La préexistence de ce corps dans la recherche que nous avons en vue ne serait donc plus démontrée. Dans le but de recueillir en un temps très court des quantités d'eau pluviale suffisant à cette recherche, on établit un grand pluviomètre en zinc ayant 15 à 20 mètres carrés de surface; au lieu de ce pluviomètre on peut se servir d'une toiture en zinc bien propre et placée à l'abri d'émanations d'origine végétale. Dans l'un et l'autre cas, il est nécessaire d'opérer un lavage parfait de la surface qui doit servir à recueillir l'eau. Lorsqu'une pluie est imminente, on commencera donc par laver le zinc avec un arrosoir contenant de l'eau ordinaire, en se servant, si c'est nécessaire, d'un balai pour détacher toutes les matières adhérentes. Plusieurs lavages ayant été ainsi pratiqués, on en fait un dernier avec de l'eau qui aura été au préalable soumise à une ébullition de quelques heures. On laissera bien égoutter le pluviomètre et cette opération du nettoyage doit se pratiquer très peu de temps avant l'arrivée de la pluie.

Pour peu que la pluie soit abondante, on aura recueilli en quelques minutes la quantité d'eau nécessaire à l'opération; une pluie d'un millimètre de hauteur donnera sur la surface de 20 mètres carrés que nous avons adoptée une quantité d'eau de 20 litres, qui est plus que suffisante pour la recherche que nous avons à opérer. On peut donc, en un temps très court, obtenir l'eau nécessaire et effectuer cette recherche sur un liquide qui n'a pas eu le temps de s'altérer.

Cette eau est immédiatement introduite dans un vase métallique d'environ 20 litres, en cuivre ou en fer étamé, ayant une forme cylindrique (fig. 52) et muni à sa partie supérieure d'un tube légèrement recourbé, en cuivre. Ce vase est placé sur un fourneau chauffant au gaz, suffisant pour maintenir cette masse liquide en pleine ébullition. Le tube recourbé, qui a un diamètre intérieur d'au moins 2 centimètres, se relie par un caoutchouc à un serpentin ascendant, constitué par un

tube de plomb ayant également 2 centimètres de diamètre intérieur et qui s'enroule très régulièrement en spirale autour d'un support en bois. Ce serpentin est destiné à opérer une distillation fractionnée permettant à l'alcool et aux produits les plus volatils en général de se concentrer dans les premières portions du liquide qui distille. La partie supérieure du serpentin est reliée à un réfrigérant, placé verti-

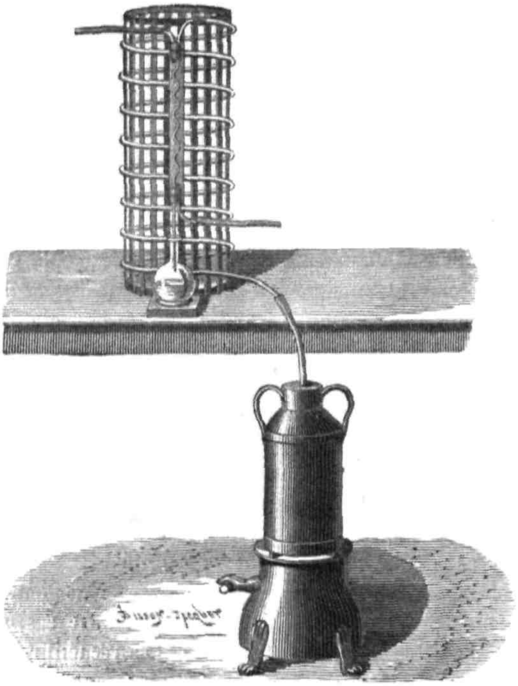


Fig. 52.

calement. Le liquide qui distille est recueilli dans un ballon. On chauffe le vase contenant l'eau de manière à produire une distillation lente; le liquide recueilli doit tomber goutte à goutte, et l'on arrête l'opération lorsque au bout d'une heure et demie à deux heures on a recueilli environ 400 centimètres cubes de liquide. Les produits volatils se trouvent concentrés dans ces 400 centimètres cubes, entre autres l'alcool et du carbonate d'ammoniaque.

Eu égard aux petites quantités d'alcool qui existent dans ces eaux, il faut opérer une nouvelle concentration, et l'on en profite pour éliminer en même temps les sels ammoniacaux qui pourraient gêner. Dans ce but on introduit ce liquide distillé dans un ballon à col étiré faisant partie de l'appareil de M. Schlœsing pour le dosage de l'ammoniaque (fig. 53). Dans cet appareil on procède à un nouveau fractionnement; mais pour empêcher l'ammoniaque de distiller, on sature au préalable par de l'acide sulfurique étendu, en évitant de mettre un excès sensible de cet acide. Puis on procède de nouveau à la distillation, mais en faisant bouillir très lentement, de manière à recueillir le liquide distillé par gouttes très espacées. On met environ

une heure pour recueillir 3 ou 4 centimètres cubes du liquide, et celui-ci est reçu non pas dans un ballon, mais dans un petit tube à essai.

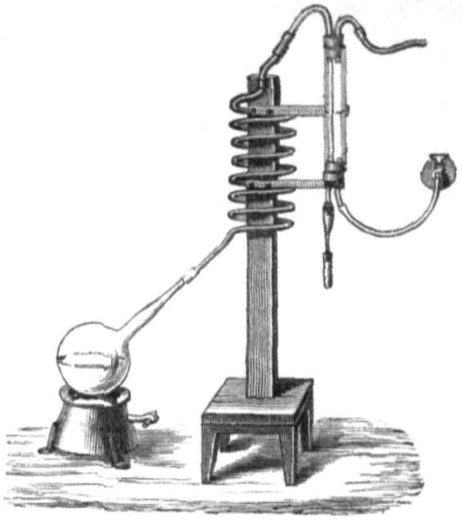


Fig. 53.

Il est utile de faire remarquer ici que la première distillation a retenu dans les parties non distillées toutes les substances acides, puisque les eaux de pluie et les eaux en général contiennent toujours des alcalis carbonatés en excès. Dans la deuxième distillation, ce sont toutes les bases volatiles qui ont été retenues, puisque nous avons ajouté un excès d'acide. Des corps neutres seuls ont donc pu passer dans ce dernier produit de la distillation. C'est dans celui-ci que nous allons chercher l'alcool.

Nous commençons par y introduire 1 centimètre cube d'une solution d'iode dans de l'iodure de potassium, et 3 ou 4 gouttes de solution saturée de carbonate de soude, puis nous chauffons sur un bec de gaz, à une température ne dépassant pas 60°, en ajoutant de temps en temps une goutte de carbonate de soude jusqu'au moment où le liquide prend une nuance plus claire et garde finalement une légère couleur ambrée. A ce moment l'alcool qui pouvait exister dans le liquide est passé à l'état d'iodoforme. On couvre le tube avec une feuille d'étain pour le mettre à l'abri des poussières et on le place verticalement. L'iodoforme cristallise et se dépose en paillettes dans la partie inférieure du tube. Nous verrons plus loin comment on reconnaît sa présence. Pour le moment nous allons revenir à la concentration des substances volatiles dans quelques centimètres cubes de liquide final.

La première condition à remplir est d'avoir des appareils absolument purgés non seulement de toute trace d'alcool, mais encore de toute substance pouvant donner naissance à de l'alcool ou à des corps volatils comme l'aldéhyde, susceptibles de produire de l'iodoforme; pour purger les appareils il faut y faire bouillir pendant plusieurs heures de l'eau très propre, de préférence de l'eau distillée. Toutes les

substances volatiles, y compris l'alcool, sont ainsi éliminées, et l'on peut s'assurer de la pureté de cette eau ainsi bouillie, ainsi que de celle des réactifs employés et de la propreté de l'appareil, en faisant une recherche à blanc, exécutée dans des conditions absolument identiques à celles que nous avons exposées plus haut, avec cette seule différence que l'eau sur laquelle on opère est le résidu de l'eau qui a servi à purger l'appareil et qui s'est, dans cette opération, elle-même dépouillée de toute trace d'alcool. On trouvera dans ce cas qu'il ne se forme aucune trace d'iodoforme ; ce fait de l'absence totale de formation d'iodoforme avec une eau dépouillée d'alcool est en même temps le contrôle de la méthode et montre que si, dans une opération dans laquelle toutes les précautions ont été prises, on obtient la plus petite quantité d'iodoforme, cela tient non pas à la méthode elle-même ou à des causes accidentelles, mais bien à la présence de l'alcool dans le produit sur lequel on a opéré.

Nous ajouterons ici qu'avant chaque opération le balayage des appareils est indispensable.

Lorsque la quantité d'alcool est relativement considérable, c'est-à-dire qu'elle atteint la proportion de quelques centigrammes, la formation abondante d'iodoforme ne laisse aucun doute ; les cristaux rassemblés dans le fond du tube sous forme de paillettes jaunes d'une odeur caractéristique se reconnaissent à l'œil nu

Mais cela est rarement le cas, et il faut recourir à l'observation au microscope pour reconnaître l'iodoforme, lorsqu'il n'existe qu'en petites quantités. Au moyen

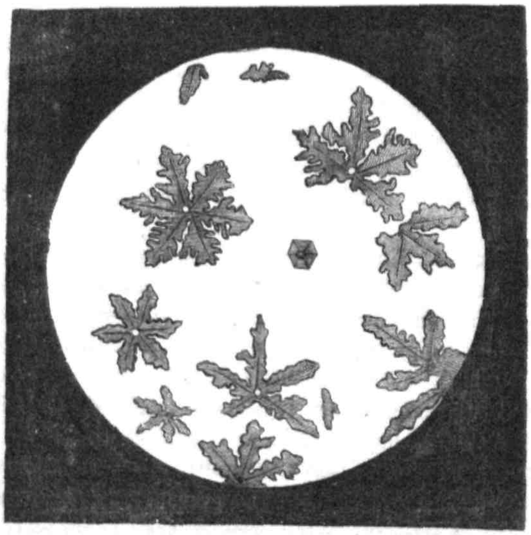


Fig. 54.

d'un tube effilé on enlève avec précaution le liquide contenu dans le tube, en ne laissant que les 3 ou 4 gouttes du fond, dans lesquelles se trouvent concentrées les particules solides. On met ces dernières en suspension et on place sur le porte-objet d'un microscope une goutte du liquide trouble, en recouvrant d'une petite

lamelle ; l'observation doit se faire avec un grossissement d'environ 600 diamètres. L'iodoforme apparaît sous les formes les plus diverses et les plus élégantes, mais

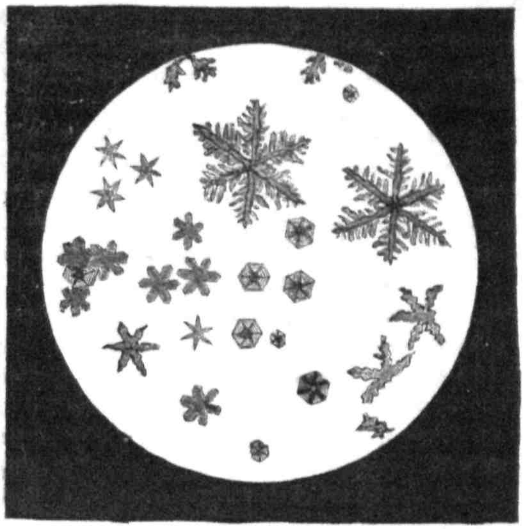


Fig. 55.

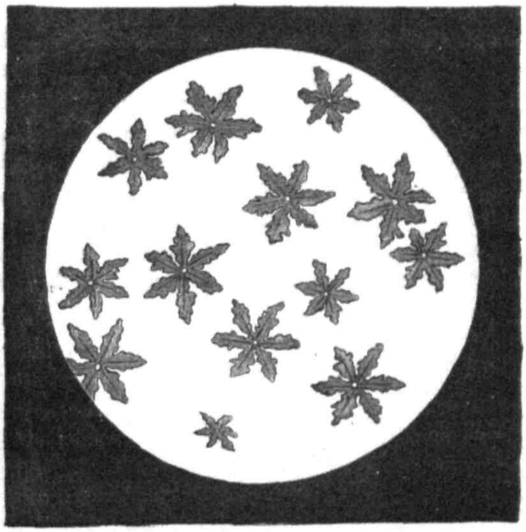


Fig. 56.

qui toutes permettent de le reconnaître facilement ; c'est ordinairement sous forme de tables hexagonales ou d'étoiles à six branches, avec les dessins les plus variés, que ces cristaux se présentent ; la figure 54 montre l'apparence qu'on observe au

microscope avec des eaux de pluie. La neige nous a donné les cristallisations représentées dans la figure 55. Les étoiles de la figure 56 ont été obtenues avec l'eau de Seine. Ces figures sont le résultat de la photographie directe des cristaux produits dans le cours de nos recherches, en nous servant de la lumière électrique comme foyer lumineux et de plaques sèches au gélatino-bromure. Lorsqu'on a opéré sur des eaux exemptes d'alcool, on ne constate jamais la formation d'aucun de ces cristaux.

Il est difficile sinon impossible de doser l'alcool qui se trouve dans ces eaux; la quantité est en général tellement minime qu'on ne peut guère l'évaluer, dans les cas les plus favorables, qu'à quelques dix-millionièmes. C'est dans les eaux de pluie très froides ou dans les neiges que cette proportion peut être atteinte; on peut se faire une idée de l'ordre de grandeur de ces quantités en introduisant dans une eau pure, comme celle qui sert au dosage à blanc, une quantité connue d'alcool. Ainsi, par exemple, on mettra 1 centimètre cube d'alcool dans 100 centimètres cubes d'eau, et de cette solution ainsi titrée on prendra 1 centimètre cube correspondant à peu près à 8 milligrammes d'alcool, qu'on incorporera dans 10 litres de l'eau pure de toute trace d'alcool; on obtiendra, en opérant comme dans le cas d'une recherche sur des eaux météoriques, une quantité d'iodoforme comparable à celle qu'on trouve avec des eaux relativement riches en alcool. Dans cette expérience synthétique la proportion d'alcool était de $\frac{8}{10\,000\,000}$; mais des quantités bien moindres d'alcool peuvent encore être trouvées par ce procédé.

Préparation de la solution d'iode et de la solution de carbonate de soude. — 8 grammes d'iode pur sont dissous à chaud dans 15 ou 20 centimètres cubes d'eau qu'on additionne d'iodure de potassium jusqu'au moment où tout l'iode est dissous, en évitant de mettre plus d'iodure qu'il n'en faut. Le volume est amené à 100 centimètres cubes avec de l'eau distillée qui a été préalablement bouillie.

Le carbonate de soude pur qu'on emploie est calciné et introduit dans un flacon; on y met une quantité d'eau distillée bouillie à peine suffisante pour le dissoudre.

Ces deux réactifs doivent être conservés à l'abri du contact des matières organiques; on les place dans des flacons dans lesquels plonge un tube étiré servant de pipette et qui, renflé au milieu, forme le bouchon. Un capuchon en verre sous forme d'entonnoir empêche toute introduction des poussières de l'air.

SIXIÈME PARTIE

PRODUITS VÉGÉTAUX ALIMENTAIRES

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE DES GRAINS

§ I. — ANALYSE DE L'AVOINE.

Densité. — La densité apparente des avoines, c'est-à-dire leur poids à l'hectolitre, varie dans des limites assez écartées; ces variations tiennent à une disposition physique de l'enveloppe, produisant un écartement, dont l'importance détermine le nombre de graines pouvant occuper, sans tassement, un espace déterminé. Il n'existe pas de relation entre la composition d'une avoine et son poids à l'hectolitre. Mais cependant dans la pratique agricole et commerciale on exprime encore souvent les quantités d'avoine en hectolitres, et on tient compte du poids de l'hectolitre en attribuant une valeur plus grande aux avoines les plus lourdes.

Ce moyen d'appréciation repose sur des faits inexacts, puisque des avoines légères peuvent avoir une composition chimique qui les rend égales ou supérieures aux avoines lourdes.

Cette densité est ordinairement voisine de 50 kilogrammes à l'hectolitre; elle descend souvent jusqu'à 45 kilogrammes et monte jusqu'à 54 kilogrammes.

Pour la déterminer, on place sur une mesure de 50 litres, en forme de boisseau, une trémie dont la partie inférieure est au niveau du bord supérieur du boisseau. Au moyen d'une pelle on verse dans la trémie jusqu'à ce que le boisseau déborde. Alors on rase la surface de l'avoine avec une latte bien droite, de manière à faire tomber tout ce qui dépasse la mesure et on pèse. Il est très important d'éviter tout tassement, soit en plaçant la trémie trop haut, soit en remuant le boisseau, soit en comprimant le grain. Tombant naturellement, comme nous venons de le dire, il affecte un volume toujours le même et donne ainsi des résultats comparables.

Rapport du grain à la balle. — Le grain d'avoine, tel qu'il est consommé, se compose de deux parties bien distinctes, dont la composition et la valeur alimentaire sont extrêmement différentes : le grain et l'enveloppe extérieure (glumelles). Pour se rendre compte de la valeur d'une avoine, on peut séparer à la main le grain d'avec cette enveloppe, que nous appelons la balle, et déterminer ainsi le rapport qui existe entre les poids de ces deux parties de composition si différente. La proportion des balles est généralement comprise entre 25 et 33 pour 100 de l'avoine en nature. Cette détermination, qui montre quelle est la quantité de matière réellement nutritive existant dans la denrée, donne d'utiles indications sur sa valeur alimentaire.

Dosage de l'humidité. — L'échantillon prélevé est placé immédiatement dans un flacon bouché hermétiquement, pour que l'humidité qu'il renferme ne varie pas; on prend 20 grammes de cet échantillon et on maintient à l'étuve à une température de 100° jusqu'à ce que le poids ne varie plus; on a ainsi l'humidité de la matière à analyser.

Un autre échantillon est préparé pour l'analyse complète; au moyen d'un moulin à café on le réduit en poudre aussi fine que possible; cette poudre est enfermée dans un flacon bien bouché; comme la proportion d'humidité a pu varier pendant la mouture, on la détermine de nouveau, sur 5 grammes que l'on place à l'étuve jusqu'à ce que le poids ne varie plus.

Dosage de la graisse. — La matière ainsi desséchée est introduite dans un tube étiré par un bout, dont la partie étirée est garnie d'un tampon d'amiante; on verse dessus, par quantités de 10 centimètres cubes à peu près, de l'éther qui a été privé, par la distillation, de l'eau et de l'alcool qu'il pouvait renfermer; la partie supérieure du tube est bouchée au moyen d'un bon bouchon de liège, afin que l'éther ne s'écoule pas immédiatement et qu'il séjourne pendant quelques heures sur la matière; on débouche de temps en temps afin de laisser l'éther s'écouler et on renouvelle cinq à six fois le traitement à l'éther. La liqueur est reçue dans une capsule à fond plat tarée; on laisse l'éther s'évaporer à l'air, puis on porte à l'étuve à 100° pendant une heure et on pèse. Le poids obtenu représente les graisses, plus de petites quantités de matières résineuses qui les accompagnent généralement.

La partie restée dans le tube est traitée par de l'alcool à 90°, de la même manière qu'on a fait le traitement à l'éther; on dissout ainsi les sucres et les produits divers tels que : acides végétaux, substances analogues au tannin, etc. En évaporant l'extrait alcoolique jusqu'à ce que son poids ne varie plus, on a le poids de la somme des substances solubles dans l'alcool. Dans cet extrait il convient, dans certains cas, de doser le sucre; pour cela on reprend le résidu par 30 centimètres cubes d'eau contenant 2 pour 100 de son volume d'acide sulfurique. On chauffe à l'ébullition pendant 1 ou 2 minutes pour transformer en glucose réducteur le sucre de canne qui s'y trouvait; puis on verse le liquide dans un ballon jaugé de 50 centimètres cubes; on y ajoute quelques centimètres cubes de sous-acétate de plomb et on complète le volume à 50 centimètres cubes; on agite et on filtre. — Dans ce liquide filtré on dose la glucose au moyen de la liqueur de Fehling en employant 5 centimètres cubes de liqueur de Fehling seulement.

Dosage de l'amidon. — La matière épuisée par l'alcool est séchée dans le tube

même, qu'on place à cet effet dans l'étuve; puis on la transvase dans un flacon de 200 centimètres cubes environ; on y ajoute 60 à 80 centimètres cubes d'eau et on chauffe au bain-marie à 100° pendant une demi-heure, en agitant fréquemment le flacon, puis on laisse refroidir; l'amidon s'est ainsi gonflé. D'un autre côté on prend 2 grammes d'orge germée moulue, on la traite par 20 centimètres cubes d'eau froide dans un mortier, on jette sur un filtre après une digestion de 5 minutes et on verse dans le flacon 5 centimètres cubes de cette solution qui contient, outre la diastase, de petites quantités de glucose et de dextrine, qu'il faut déterminer pour faire la correction des chiffres trouvés; on prend donc 5 autres centimètres cubes de cette même solution diastasique; on les place également dans un flacon de 200 centimètres cubes, en y ajoutant 60 à 80 centimètres cubes d'eau; ces deux flacons sont maintenus au bain-marie à une température de 65 à 68°, ce dernier point ne devant dans aucun cas être dépassé.

On prolonge pendant 24 heures ce traitement; au bout de ce temps tout l'amidon est solubilisé et séparé ainsi des corps cellulosiques qui l'accompagnaient dans la graine; on verse la liqueur sur un entonnoir garni d'un petit tampon d'amiante; on laisse égoutter et on lave le flacon et le résidu avec de petites quantités d'eau, jusqu'à ce que le volume du liquide ait atteint 100 centimètres cubes; on ajoute à cette liqueur 100 centimètres cubes d'une solution contenant 4 grammes d'acide sulfurique. On agite pour opérer un mélange parfait et on introduit de nouveau les dissolutions dans des flacons de 200 centimètres cubes; on chauffe au bain-marie à l'ébullition, en laissant les flacons débouchés, puis, dès que le contenu du flacon a atteint 100°, on bouche avec un bon bouchon de liège, sans sortir le flacon du bain d'eau, et on assujettit rapidement ce bouchon au moyen d'un fil de cuivre; on continue à maintenir le bain-marie à l'ébullition pendant 5 heures; au bout de ce temps tous les dérivés ou congénères de l'amidon sont transformés en glucose; comme le flacon était bouché, le volume n'a pas changé et les 200 centimètres cubes contiennent dans le premier flacon la glucose correspondant à l'amidon des 5 grammes d'avoine employés, plus celui apporté par l'orge germée, et le second flacon la glucose de l'orge germée seulement.

On dose la glucose par la quantité de protoxyde de cuivre qu'elle précipite, à l'ébullition, de la liqueur de Fehling, en employant la méthode indiquée par M. Aimé Girard; dans ce but on met, dans un ballon de 400 centimètres cubes, 40 centimètres cubes de liqueur glucosique correspondant à 1 gramme de la matière; on y ajoute 10 centimètres cubes de solution de potasse au 1/10 et 100 centimètres cubes de liqueur de Fehling; on porte à l'ébullition, qu'on maintient pendant 2 ou 3 minutes et on jette immédiatement et sans perdre un instant sur un filtre à plis en papier Berzélius, de 12 centimètres de diamètre; on lave rapidement, avec de l'eau bouillante, préparée au préalable, le ballon et le filtre, de manière à faire tomber sur celui-ci tout le protoxyde de cuivre précipité dans le ballon; on lave, sans discontinuer, à *l'eau bouillante, jusqu'à ce que la liqueur qui* passe n'ait plus aucune réaction alcaline; on fait cette opération de la même manière sur le liquide contenant seulement la glucose venant de l'orge germée, mais en n'employant cette fois que 20 centimètres cubes de liqueur de Fehling; on a ainsi sur un filtre le protoxyde de cuivre correspondant à l'amidon de 1 gramme d'avoine, plus une correction qui est donnée par le second filtre.

Ces filtres étant desséchés à l'étuve, on les place dans des nacelles de platine tarées, on les incinère avec précaution en les plaçant sur une lame de platine, afin de pouvoir recueillir les particules qui seraient sorties de la nacelle pendant la combustion et qu'on rajoute dans celle-ci. On place les nacelles dans un tube dans lequel on fait passer un courant d'hydrogène purifié par un passage dans des flacons laveurs. On chauffe le tube au rouge sombre jusqu'à ce que la réduction soit complète, ce qu'il est facile de voir à l'aspect de la matière. On éteint le feu et on laisse refroidir dans le courant d'hydrogène, puis on pèse, on retranche du poids de cuivre trouvé dans la première nacelle le poids du cuivre trouvé dans la seconde. Cette différence multipliée par 0,5121 donne la quantité d'amidon contenue dans 1 gramme d'avoine.

Cellulose saccharifiable. — Le résidu insoluble dans l'eau additionnée d'orge germée, et qu'on a recueilli sur l'entonnoir, contient la cellulose à divers états d'agrégation, la matière incrustante et une certaine quantité de matières azotées; on dose dans ce mélange d'abord la cellulose saccharifiable qui représente la partie cellulosique la plus tendre et probablement la plus digestible et ensuite ce qu'on est convenu d'appeler la *cellulose brute*, constituée par l'ensemble des substances qui résistent à l'action des acides et des alcalis étendus et bouillants.

Pour doser la cellulose saccharifiable on introduit la matière lavée dans un flacon avec 100 centimètres cubes d'eau contenant 2 grammes d'acide sulfurique et on chauffe dans le flacon bouché au bain-marie pendant 5 heures, en employant les précautions qui ont été décrites précédemment. La cellulose saccharifiable est ainsi transformée en glucose; on jette sur un entonnoir garni d'un tampon d'amiante, on lave à l'eau chaude et on amène le volume de la liqueur filtrée à 200 centimètres cubes, dont on prend 40 centimètres cubes, correspondant à 1 gramme d'avoine et qu'on traite par 50 centimètres cubes de liqueur de Fehling, en prenant les mêmes précautions que celles indiquées plus haut; on lave, on sèche le filtre, on incinère dans la nacelle de platine et on réduit par l'hydrogène. Le poids de cuivre trouvé (dont il convient de retrancher 3 milligrammes pour la correction des cendres du filtre, qui a fixé de très petites quantités de cuivre) multiplié par 0,5121 donne la proportion de cellulose ou de corps congénères qui se sont transformés en glucose dans les conditions indiquées.

Cellulose brute. — La matière restée sur l'entonnoir est de nouveau introduite dans le flacon avec 100 centimètres cubes d'une solution de potasse à 10 pour 100, on chauffe au bain-marie à 100° pendant une heure; on verse le liquide encore chaud sur un entonnoir bouché par un tampon d'amiante; on lave à l'eau chaude jusqu'à ce que la liqueur qui passe cesse d'être alcaline, puis on arrose avec un peu d'acide acétique très dilué et on lave de nouveau jusqu'à ce que la liqueur cesse d'être acide.

La matière détachée de l'entonnoir est placée dans une capsule de platine. Dans toutes ces opérations il est inutile de se préoccuper du tampon d'amiante qui peut sans inconvénient rester mélangé à la matière; on porte à l'étuve et on chauffe jusqu'à ce que le poids ne varie plus. Alors on pèse, on incinère au moufle et on pèse de nouveau. La différence entre le poids de la capsule avant et après l'incinération donne la quantité de cellulose brute contenue dans 5 grammes de matière.

Matières azotées. — Pour doser les matières azotées il n'existe pas d'autre moyen que de déterminer la quantité d'azote que, suivant une convention, on multiplie par un coefficient fixe, admettant ainsi que la constitution élémentaire des composés azotés est la même.

On peut en effet admettre, d'après les travaux classiques de MM. Dumas et Cahours, que les substances azotées, végétales et animales, à de rares exceptions près, ont une composition voisine de celle de l'albumine et que leur teneur moyenne en azote est de 16 pour 100. Dans l'impossibilité où l'on se trouve d'isoler dans l'analyse ces substances azotées pour les peser en nature, on a dû recourir à un procédé brutal, qui consiste à déterminer en bloc l'azote contenu dans la matière examinée et d'admettre que tout cet azote se trouve sous forme de matières quaternaires, de composition identique avec l'albumine, et on transforme alors, par le calcul, la quantité d'azote trouvée en multipliant par $\frac{100}{16} = 6,25$. Ce mode d'appréciation est évidemment assez défectueux, en ce sens qu'il assigne une composition identique à des substances qui, en réalité, diffèrent dans une certaine mesure; de plus, il fait comprendre parmi les substances azotées dites albuminoïdes, et qui sont essentiellement alimentaires, des matières qui n'ont en réalité aucune valeur nutritive, tels que les corps amidés qui existent fréquemment dans les plantes.

Ces réserves étant faites, nous devons dire que dans la pratique de l'analyse des substances alimentaires ce mode d'évaluation des matières azotées donne des résultats satisfaisants.

Si l'on voulait doser ces substances directement et surtout les séparer d'autres corps azotés jouant dans l'économie un rôle différent, il faudrait recourir à des procédés longs et délicats que nous décrirons plus loin, que l'on peut employer dans des recherches spéciales, mais non dans la pratique usuelle de l'analyse des aliments.

Le dosage de l'azote se fait de la manière ordinaire, en opérant sur la substance amenée par mouture ou par trituration à un assez grand degré de finesse. On peut employer pour l'analyse 1/2 gramme ou 1 gramme de matière, suivant sa richesse présumée en azote, et employer la méthode par la chaux sodée ou le procédé Kjeldahl en opérant exactement comme nous l'avons fait pour le dosage de l'azote dans les engrais.

Cendres. — Les cendres s'obtiennent en incinérant à une température modérée, de préférence dans le moufle, 5 grammes de matière. Tous ces résultats qui se rapportent à la matière dont la proportion d'humidité a pu se modifier pendant la mouture doivent être, par le calcul, rapportés à ce qu'il sont dans la matière originelle.

§ 2. — ANALYSE DU MAÏS ET D'AUTRES GRAINES FOURRAGÈRES.

Ce que nous venons de dire pour l'analyse de l'avoine s'applique au maïs et en général à tous les autres grains, tels que l'orge, le seigle, les féveroles, etc.

Mais il y a quelques précautions spéciales à prendre dans les différents cas; ainsi

pour le maïs il faut avoir soin de broyer très fin avant l'épuisement par l'éther, de prolonger davantage l'action de la diastase; il faut aussi se souvenir que l'extrait alcoolique renferme, lorsqu'on opère sur cette graine, une grande quantité d'une matière azotée.

Pour la féverole, qui contient de bien plus grandes quantités de matières azotées, on peut se contenter d'opérer le dosage d'azote sur $0^{gr},5$ de matière.

L'examen du blé peut s'effectuer de la même manière que celui des autres graines alimentaires; en parlant des farines nous décrirons les procédés qui s'appliquent spécialement au blé.

Pour les graines oléagineuses et spécialement pour celles qui ne contiennent pas d'amidon, il convient de modifier légèrement la marche à suivre. Ainsi le traitement par l'éther doit être prolongé et la matière épuisée doit être broyée à nouveau dans un mortier, et traitée encore une ou deux fois par l'éther; le traitement par l'orge germée est supprimé et on procède directement à la saccharification de la cellulose *tendre*, mais la glucose ainsi dosée viendra en partie de corps gommeux ou mucilagineux existant généralement dans ces graines.

Les tourteaux peuvent être analysés comme l'avoine, lorsque ce sont des résidus de graines amylacées, comme le maïs par exemple; ils doivent être analysés comme les graines oléagineuses, lorsqu'ils sont le résidu de la fabrication des huiles.

§ 3. — EMPLOI DE LA LIQUEUR DE FEHLING.

La liqueur de Fehling est un réactif d'un emploi précieux pour les recherches de quelques-unes des matières les plus importantes existant dans les végétaux, telles que les matières sucrées, amylacées, etc.

Cette liqueur peut servir en même temps à la recherche quantitative et à la détermination qualitative de ces substances. La liqueur de Fehling est un réactif ayant pour base un sel de cuivre qui, à la température de l'ébullition, cède la moitié de son oxygène à la matière sucrée; et par ce fait même se transforme en protoxyde de cuivre, de bioxyde qu'il était d'abord. Ce protoxyde se précipite dans les conditions de l'opération et la quantité de protoxyde formée sert de mesure à la proportion de sucre. Pour apprécier la quantité de bioxyde de cuivre réduit, ou ce qui revient au même, la quantité de protoxyde de cuivre formée, on se sert de divers moyens. Examinons d'abord la préparation et la composition du réactif cuivrique.

D'après la formule employée à l'Institut agronomique on dissout :

40 grammes de sulfate de cuivre cristallisé pur :
dans 200 centimètres cubes d'eau bouillante.

D'un autre côté on dissout :

160 grammes de tartrate neutre de potasse,
130 grammes de soude caustique en plaque,
dans 600 centimètres cubes d'eau chaude.

On mélange les deux solutions, on fait bouillir pendant deux ou trois minutes et,

après le refroidissement, on complète le volume à un litre en enlevant, par décantation, le dépôt qui a pu se former. Cette formule est très commode pour l'emploi et la liqueur se conserve inaltérée pendant un temps très long.

On a proposé diverses autres formules qui peuvent être employées au même titre que celle dont nous venons de parler. La formule de M. Violette est la suivante : on fait dissoudre

260 grammes de sel de Seignette (tartrate double de potasse et de soude),
dans 200 centimètres cubes d'eau distillée, et on ajoute à cette solution
500 grammes de lessive de soude à 24° Baumé.

D'un autre côté on fait dissoudre

36gr,46 de sulfate de cuivre cristallisé
dans 140 centimètres cubes d'eau.

On verse la solution de sulfate de cuivre dans l'autre solution, en agitant constamment, et on complète le volume à un litre. Quand on a préparé une certaine quantité de ce réactif, il est bon de le distribuer dans des flacons de 100 centimètres cubes bouchés par des bouchons de verre paraffinés. Ces flacons sont placés à l'obscurité ; le liquide qu'ils renferment conserve son titre pendant un temps très long. Cette liqueur est titrée de telle sorte que 10 centimètres cubes sont réduits exactement par

0gr,0526 de glucose ou de sucre interverti correspondant à
0gr,050 de sucre de canne ou saccharose.

Tandis que la première liqueur nécessite un titrage spécial pour la détermination de la quantité qui correspond à une proportion donnée de sucre, cette dernière ne nécessite aucun titrage, puisqu'elle est préparée de telle sorte que la proportion de bioxyde de cuivre qu'elle renferme est rigoureusement déterminée et ne varie pas, en raison du degré de conservation de la liqueur.

Fehling a préparé une solution qui repose sur le même principe que celle de M. Violette ; il dissout :

34gr,65 de sulfate de cuivre pur cristallisé
dans 200 centimètres cubes d'eau bouillante.

D'un autre côté, il dissout :

175 grammes de tartrate double de potasse et de soude
dans 480 centimètres cubes de lessive de soude d'une densité de 1,14.

La première solution est versée par petites quantités, et en agitant constamment, dans la seconde, et le mélange refroidi à la température ambiante est ramené à un litre. Cette liqueur est faite de telle sorte que 10 centimètres cubes correspondent à

0gr,050 de glucose ou de sucre interverti.

Une fois ce titre bien établi, il reste invariable aussi longtemps que la liqueur ne se modifie pas ; on s'apercevrait de la modification par la formation d'un dépôt de protoxyde de cuivre.

Quoi qu'il en soit, voici la manière de se servir de cette liqueur, étant connues les réactions des divers sucres vis-à-vis d'elle.

Procédé par décoloration. — Les liqueurs cuivriques dont nous venons de donner les formules donnent une très belle coloration bleue, qui disparaît par la réduction de l'oxyde de cuivre. Cette disparition de la nuance bleue peut servir d'indice de la réaction. Voici comment il convient d'opérer : 10 centimètres cubes de liqueur ou tout autre volume rigoureusement déterminé sont placés dans un ballon rond d'environ 250 centimètres cubes de capacité; on y ajoute 5 centimètres cubes d'une solution de potasse au $\frac{1}{10}$ et 20 centimètres cubes d'eau. On a remarqué que, en rendant la liqueur plus alcaline, on obtenait une plus grande régularité dans le titrage et une plus grande netteté de réaction. Cette liqueur est portée à l'ébullition et aussitôt qu'elle commence à bouillir on y verse par petites quantités la solution sucrée, contenue dans une burette graduée. Le ballon est tenu à la main, à l'aide d'une pince en bois. Pour y verser la solution sucrée on le retire du feu et après chaque addition on fait bouillir pendant un instant tout en observant la couleur du liquide. Cette observation est rendue plus facile par une ébullition énergique qui, rassemblant le protoxyde de cuivre dans le fond du ballon, rend la liqueur limpide.

Peu à peu la coloration du liquide diminue et il arrive un moment où elle est tellement pâle qu'une seule goutte de la liqueur sucrée, versée dans le ballon, la fait disparaître entièrement. Pour bien saisir ce point, il faut faire l'observation de telle sorte que l'œil perçoive nettement la nuance du liquide. Le mieux est de regarder par transparence, soit en plaçant le ballon sur un fond blanc bien éclairé, soit en le mettant entre l'œil et la lumière du ciel, dans une position qui permette de voir le fond du ciel à travers une certaine épaisseur de liquide. Dans ce cas il faut se garder de la lumière bleue d'un ciel découvert, qui pourrait induire en erreur.

Avec un peu d'habitude chaque observateur trouvera facilement la manière la plus commode de s'assurer de la disparition de la couleur.

Pour que les déterminations aient une plus grande rigueur, il convient d'employer des liqueurs sucrées à un état de concentration ni trop grand ni trop faible. Une concentration très grande ne permettrait pas, même en versant le liquide goutte à goutte, de s'arrêter exactement au point voulu; un trop grand degré de dilution aurait l'inconvénient de délayer la liqueur outre mesure et de rendre ainsi la disparition de la teinte moins nette.

Le degré de concentration le plus convenable est celui qui se rapproche de 1 pour 100 de sucre réducteur dans la solution. Si le liquide sur lequel on a opéré est trop concentré, on n'a qu'à l'étendre à un volume connu, pour le rapprocher du degré voulu; si, au contraire, il est trop dilué on le rend plus riche, soit en le concentrant, soit en y introduisant une plus grande quantité de la matière dans laquelle on doit doser le sucre. Il est donc prudent de faire un premier dosage approximatif et d'amener ensuite le liquide sucré au degré de concentration convenable.

Une précaution indispensable est de faire cette opération dans un temps très court; si en effet on tardait trop, l'oxygène de l'air pourrait intervenir, se fixer sur le protoxyde de cuivre formé et le redissoudre à l'état de bioxyde. On aurait dans ce

cas un dosage défectueux, comme si aux 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling employés on ajoutait une nouvelle quantité indéterminée du même réactif. Il faut que l'opération se fasse en un petit nombre de minutes et que le liquide ne se refroidisse jamais.

Au lieu d'observer la disparition de la couleur bleue qui, dans bien des cas, est incertaine, on peut employer un autre procédé pour s'assurer que tout le cuivre a été précipité et pour fixer avec exactitude le moment précis ou cet effet s'est produit. Dans ce but, on prélève une goutte du liquide clair et on y constate la présence ou l'absence du cuivre par des réactifs sensibles, tels, par exemple, que le ferrocyanure de potassium. Si, en effet, sur la goutte prélevée on place une goutte de ferrocyanure, on voit paraître la coloration rouge si caractéristique du ferrocyanure de cuivre. Aussi longtemps qu'une goutte prélevée donne cette réaction, on continue l'addition de liqueur sucrée, mais dès qu'elle a cessé de se produire, on s'arrête et note la quantité de liqueur sucrée employée.

Lorsque les solutions sur lesquelles on opère sont sensiblement colorées, cette méthode est préférable à la précédente.

Pour des dosages plus précis on emploie une autre manière d'opérer, qui consiste à recueillir par filtration le protoxyde de cuivre qui s'est déposé au sein d'une solution contenant un excès de liqueur de Fehling et à peser ce précipité, après l'avoir transformé soit en bioxyde de cuivre, soit mieux encore en cuivre métallique. Nous décrirons plus loin le procédé employé à cet effet par M. Aimé Girard.

CHAPITRE II

ANALYSE DES FOURRAGES

§ I. — FOIN, PAILLE, FOURRAGES VERTS.

L'échantillon prélevé avec un grand soin dans différentes parties de la masse de foin, et qui doit peser au moins une dizaine de kilogrammes, est passé immédiatement dans un hache-paille qui le débite en morceaux de 1 à 2 centimètres de longueur. On mélange la matière hachée à la main de manière à la rendre aussi homogène que possible. Ce mélange doit être fait avec d'autant plus de soin que la matière pulvérulente tend à se mettre au fond. On met immédiatement dans un flacon de 2 litres bouché à l'émeri.

Pour déterminer l'humidité naturelle on prend 100 grammes de matière, on les sèche à l'étuve à 100° jusqu'à ce que leur poids demeure invariable. Une autre partie de l'échantillon est séchée à l'étuve et passée au moulin. La dessiccation préalable a pour but de faciliter la mouture. On repasse à plusieurs reprises dans le moulin jusqu'à ce qu'on ait obtenu une substance aussi divisée que possible, qu'on enferme dans un flacon bouché ; elle sert aux analyses.

On commence par déterminer l'humidité restant dans la matière comme on l'a fait pour l'avoine. Le reste de l'analyse se fait comme pour cette dernière ; on rapporte par le calcul les quantités trouvées à la matière fraîche.

On détermine les matières grasses dont le poids se trouve augmenté de celui des résines qui les accompagnent. Le résidu épuisé par l'éther est traité pendant cinq heures à l'ébullition par de l'acide sulfurique à 2 pour 100 en poids, en suivant d'ailleurs les mêmes précautions que celles qui ont été précédemment indiquées.

On filtre la matière sur un tampon d'amiante et sans se préoccuper du liquide qui passe, on lave le résidu à l'eau bouillante et on le chauffe de nouveau pendant 1 heure à 100° avec de la potasse à 10 pour 100. On obtient comme résidu la cellulose brute qui est lavée et traitée comme on l'a vu plus haut.

Les matières azotées sont calculées d'après la teneur en azote, obtenue par la chaux sodée, en opérant sur 1 gramme de matière.

Les cendres se dosent en incinérant au moufle, à basse température, 5 grammes de foin.

Les fourrages secs et les pailles sont analysés de la même manière que le foin.

Pour faire l'analyse d'un fourrage vert, on détermine d'abord sur 100 grammes de matière fraîche la quantité d'eau et de matière fixe qu'il contient; on dessèche une autre quantité, on la réduit en poudre et en opère sur ce produit sec comme il vient d'être dit.

Dans quelques cas il peut être intéressant de doser la cellulose saccharifiable; on opère alors comme s'il s'agissait de l'avoine.

Le dosage de l'amidon dans ces fourrages n'est pas nécessaire, car il n'y en a ordinairement que de très petites quantités.

Dans les fourrages verts il peut être utile de doser le sucre; on procède alors, comme nous l'avons dit pour l'avoine, à la dissolution par l'alcool et à la détermination des sucres, amenés à l'état de glucose par l'interversion.

§ 2. — PROCÉDÉ SUIVI PAR VOELCKER.

Dosage de l'eau et des cendres. — On dessèche 50 grammes du fourrage frais, d'abord à l'air, ensuite au bain-marie et finalement à l'étuve à 104°. La perte de poids donne la quantité d'eau. La substance sèche est incinérée à basse température dans une capsule en platine; on obtient ainsi les cendres.

Dosage de la fibre cellulaire, des matières protéiques insolubles et des matières minérales retenues par la cellulose. — On a prélevé 50 grammes de fourrage frais pour l'analyse au même moment que l'on déterminait l'humidité. La substance est réduite en poudre fine dans un mortier, en ajoutant une petite quantité d'eau distillée. Il faut dans cette opération avoir soin d'ajouter peu d'eau, afin d'éviter les projections hors du mortier. Lorsque le fourrage est amené à un degré de finesse suffisant, on ajoute 125 à 150 centimètres cubes d'eau distillée et on laisse macérer pendant une demi-heure. Le liquide contenant après ce temps la gomme, le sucre, l'albumine soluble et les autres matières solubles est filtré sur une toile fine, préalablement humectée par de l'eau distillée. La cellulose retenue par la toile est exprimée dans un nouet; on place de nouveau le nouet et son contenu dans le mortier et on laisse digérer le tout pendant une demi-heure en ajoutant 125 à 150 centimètres cubes d'eau distillée, on filtre et on répète une troisième fois la même opération. La fibre est devenue à peu près blanche et ne retient plus après lavage aucune partie soluble, on la dessèche au bain-marie et on la pèse.

On incinère une partie, soit la moitié de cette fibre brute ainsi obtenue, pour déterminer la proportion de matières minérales insolubles qu'elle retenait. Les cendres se composent principalement de carbonate et de phosphate de chaux, et renferment en outre du sulfate de chaux, de la magnésie et de la silice.

Une autre partie de cette fibre brute, en poudre fine et séchée, sert au dosage de l'azote par la chaux sodée. Le taux d'azote permet de calculer la teneur en matières protéiques insolubles.

Une troisième partie enfin de la fibre brute est épuisée par l'alcool et l'éther qui dissolvent les matières grasses.

En retranchant du poids de la fibre épuisée par l'alcool et l'éther la matière protéique insoluble et les matières minérales, on obtient, par différence, le poids du corps cellulosique contenu dans la plante analysée.

Dosage de l'albumine soluble. — Les liquides provenant de la filtration sur la toile sont portés à l'ébullition, on voit au bout de peu de temps des flocons verdâtres d'albumine coagulée se séparer. On laisse ces flocons se déposer par un repos de vingt-quatre heures, puis on recueille l'albumine sur un filtre taré; après lavage à l'eau et dessication à 100° on la fait digérer avec de l'alcool et de l'éther, puis sécher au bain-marie, jusqu'à ce qu'elle cesse de perdre de son poids. La couleur verte est due à des traces de chlorophylle, dont d'ailleurs la plus grande partie a été enlevée par l'alcool et l'éther.

L'addition de quelques gouttes d'acide acétique permet de précipiter la caséine dans le liquide filtré, si les plantes à analyser en contenaient.

Dosage de la gomme, de la pectine et des sels insolubles dans l'alcool. — Dans le liquide filtré, après coagulation de l'albumine par l'ébullition, on trouve la gomme, la pectine, le sucre et les sels organiques solubles que l'on n'a pas encore dosés.

Pour séparer le sucre et les sels, solubles dans l'alcool, de la gomme, de la pectine et des sels insolubles dans l'alcool, on évapore le liquide filtré au bain-marie, à consistance sirupeuse. On précipite dans ce sirop la pectine, la gomme et quelques sels organiques ou minéraux par l'alcool; on fait bouillir afin de bien dissoudre le sucre et on filtre. Le résidu insoluble recueilli dans une capsule de porcelaine tarée, est desséché au bain-marie et pesé. On détermine par l'incinération la proportion de cendres que l'on retranche du poids total; on a ainsi le poids de la gomme et de la pectine. Les sels solubles dans l'alcool sont surtout des chlorures de sodium et de potassium.

Dosage du sucre. — Les liquides alcooliques provenant du dosage de la gomme et de la pectine sont distillés dans une cornue au bain-marie. Le résidu de la distillation, versé dans une capsule de porcelaine, est évaporé au bain-marie, desséché à 110° et pesé. Le sucre que l'on obtient renferme une notable proportion de sels minéraux solubles dans l'alcool, on l'incinère et, en retranchant le poids des cendres de celui du sucre brut, on a le poids du sucre.

Dosage des matières grasses. — Le dosage des matières grasses se fait sur 5 grammes de fourrage sec réduit en poudre fine qu'on laisse digérer avec de l'éther. La solution éthérée est jetée sur un filtre, le fourrage est mis à bouillir à diverses reprises avec de l'éther, puis lavé méthodiquement avec de l'éther afin d'enlever toutes traces de matières grasses. On distille la solution éthérée; le résidu est évaporé à sec, il peut renfermer à côté de la matière grasse un peu de sucre dissous par l'alcool et l'eau que renferme l'éther du commerce. Pour séparer ce sucre, on traite le résidu par l'éther rectifié, dans lequel le sucre est insoluble. On évapore la solution éthérée qui renferme les huiles et la graisse, on dessèche au bain-marie et on pèse.

Dosage total des matières protéiques. — Pour vérifier les dosages directs de l'albumine et des matières protéiques insolubles, on peut procéder à un dosage total des matières protéiques, sur 1 à 2 grammes de matière sèche, en opérant un dosage d'azote total. Le taux d'azote multiplié par 6,25 donne l'ensemble des matières protéiques et doit concorder avec les dosages directs.

CHAPITRE III

ANALYSE DES RACINES ET DES TUBERCULES

§ I. — ANALYSE DES BETTERAVES FOURRAGÈRES.

On prend des secteurs dans 8 ou 10 betteraves, on les pèse, on les coupe en tranches très minces et on les met à sécher à l'étuve. La matière étant sèche et parfaitement cassante est triturée dans un mortier recouvert d'un linge qui a pour effet d'éviter toute déperdition. Lorsqu'elle est ainsi concassée, on active le broyage dans le mortier en ayant soin de la remettre à l'étuve de temps en temps, si par suite de ses propriétés très hygroscopiques, elle est devenue moins cassante par l'absorption de l'humidité. Il faut se rappeler qu'aucune parcelle ne doit être perdue avant la pesée qui s'opère aussitôt que le broyage est complet, et au moment où on l'enferme dans un flacon parfaitement bouché; cette matière étant excessivement avide d'humidité, il faut avoir soin de ne laisser le flacon ouvert que le temps strictement nécessaire et de faire les pesées très rapidement.

5 grammes sont employés pour le dosage de l'humidité restant dans la poudre.

La matière grasse et la cellulose brute sont dosées comme dans les autres fourrages; pour les cendres on emploie 5 grammes sur lesquels on fait tomber 40 ou 50 gouttes d'acide sulfurique concentré ; on chauffe d'abord au bain de sable jusqu'à ce que la carbonisation soit complète et que la matière ne manifeste plus une tendance à se boursoufler, puis on porte au moufle et on achève l'incinération à basse température.

L'addition d'acide sulfurique a pour but de faciliter l'incinération, mais les cendres ainsi obtenues contiennent de l'acide sulfurique combiné aux bases et qui ne préexistait pas dans la matière; on admet que l'erreur ainsi introduite dans la pesée des cendres est égale à 1/10 de leur poids ; on retranche donc du poids des cendres un dixième.

L'azote est dosé par la chaux sodée en opérant sur $0^{gr},5$ de matière et, par le calcul, on le transforme en matière azotée.

On a ainsi tous les éléments pour calculer l'eau, la matière fixe totale et les différents principes contenus dans la betterave originelle. En retranchant des poids des matières fixes totales la somme des éléments dosés, on obtient ce qu'on peut

appeler les corps ternaires, comprenant les matières sucrées et amylacées, les gommes, les corps pectiques et la cellulose tendre, substances qui ont toutes un coefficient de digestibilité très élevé et une valeur nutritive sensiblement égale

Toutes les racines fourragères peuvent être analysées de la même manière.

§ 2. — ANALYSE DU TOPINAMBOUR.

On coupe en tranches minces un certain nombre de tubercules préalablement lavés et essuyés, et choisis de manière à représenter la moyenne. 100 grammes de ces tranches sont desséchés à 105° jusqu'à ce que le poids ne varie plus ; on a ainsi l'eau. On incinère le résidu sec à basse température, et on obtient les cendres dont l'analyse peut se faire par la méthode indiquée plus haut pour les cendres végétales.

Un autre lot moyen de tranches, de 200 à 500 grammes, est desséché dans les mêmes conditions et le résidu sec soumis à la mouture. On enferme, dans un flacon bien bouché, la matière moulue qui reste pour les analyses ultérieures.

On y détermine d'abord sur 5 grammes l'eau hygrométrique qu'elle a pu absorber, de manière à pouvoir rapporter tous les chiffres à la matière sèche ou au tubercule frais.

Ces 5 grammes parfaitement secs sont introduits dans un tube étiré et traités, à plusieurs reprises, par de l'éther anhydre. La solution éthérée laisse, par évaporation, un faible résidu contenant principalement des matières grasses et résineuses, et qu'on pèse après dessiccation.

Le topinambour contient, en très grande abondance, un sucre particulier, le *synanthrose*, souvent accompagné de petites quantités de glucose ; il contient en outre de l'*inuline*. Pour déterminer le synanthrose, on traite le résidu resté dans le tube, par de l'alcool à 80°, en prolongeant le lavage jusqu'à ce que quelques gouttes d'alcool évaporées sur une lame de verre ne laissent plus de résidu appréciable. L'inuline reste à l'état insoluble dans le tube. La solution alcoolique est évaporée à un petit volume, de manière à chasser tout l'alcool et le résidu est additionné de 20 centimètres cubes d'acide sulfurique à 1 dixième, puis amenée à un volume de 100 centimètres cubes. On met cette solution dans un flacon bouché et on chauffe au bain-marie, à 100°, pendant un quart d'heure ; le synanthrose s'intervertit et se transforme en glucoses réductrices ; dans la solution refroidie on dose ces glucoses au moyen de la liqueur de Fehling, en employant la méthode par décoloration, si l'on ne cherche pas une très grande précision, ou la méthode par pesée du cuivre réduit pour des recherches plus délicates. On a ainsi dosé en bloc les glucoses venant de la transformation du synanthrose et les glucoses qui ont pu préexister dans le tubercule.

Lorsque l'on tient à connaître cette quantité de glucose existant originairement, il faut la déterminer directement dans le jus de topinambour, parce que, pendant la série des opérations précédentes, une partie du synanthrose a pu s'intervertir. Dans ce but on râpe quelques tubercules, on en exprime le jus ; on en prend 100 centimètres cubes qu'on additionne d'une quantité suffisante de sous-acétate de plomb et on ramène le volume total à 200 centimètres cubes ; on agite fortement, on

filtre et on détermine par la liqueur de Fehling, en employant le procédé par décoloration, le glucose existant originairement. Cette quantité de glucose est toujours très faible, et on peut sans erreur sensible rapporter à 100 de tubercule la quantité trouvée pour 100 de jus. En retranchant la glucose ainsi dosée, de la glucose totale trouvée dans la première opération et qu'on a, par le calcul, rapportée au tubercule frais, et multipliant la différence par 0,95, on obtient le poids du synanthrose, sucre analogue au sucre de canne.

L'inuline est restée insoluble dans le résidu épuisé par l'alcool ; pour la doser il faut la transformer en glucose en employant le procédé suivant. La matière contenue dans le tube est versée dans un petit ballon avec 30 centimètres cubes d'eau et 5 centimètres cubes d'acide acétique ; on chauffe au bain-marie, en bouchant le ballon, pendant une heure ; on filtre sur un petit tampon d'amiante ; on lave et on amène le volume à 50 centimètres cubes ; on filtre et, dans la liqueur filtrée, on dose la glucose formée par l'inuline, au moyen de la liqueur de Fehling et par décoloration. Si la solution obtenue était trop colorée pour ce dosage, on la décolorerait au préalable en y mettant 2 grammes de noir animal en poudre. La glucose dosée est multipliée par 0,90 et donne ainsi la quantité d'inuline.

Par l'emploi de l'acide acétique on arrive à séparer très exactement l'inuline de l'amidon et des gommes, ces deux derniers n'étant pas transformés par cet acide.

La glucose dite sucre de fruits, qui se produit par l'inversion du sucre de canne, est formée de parties égales de glucose dextrogyre et de lévulose ; mais le sucre réducteur précipitant dans le topinambour est un mélange de deux parties de lévulose et d'une de glucose normale dextrogyre. Le synanthrose, par son inversion, donne naissance au même mélange. L'inuline intervertie ne donne que du lévulose. Mais les glucoses de nature différente ayant le même pouvoir réducteur, il n'y a pas lieu de tenir compte de leur nature pour la détermination de leurs proportions.

Le résidu insoluble dont on a séparé l'inuline est traité comme d'ordinaire pour le dosage de la cellulose brute.

La matière azotée est dosée sur 1 gramme de matière sèche par la méthode habituelle, en employant l'acide sulfurique titré au dixième.

Les tiges de topinambour, qui sont souvent employées comme fourrage vert, sont échantillonnées et analysées comme s'il s'agissait d'une herbe de prairie.

§ 3. — ANALYSE DES RACINES FOURRAGÈRES (PROCÉDÉ SUIVI PAR VOELCKER).

Dosage de l'eau et des cendres. — On dessèche un poids connu de racines, d'abord à l'air, puis à une température progressivement plus élevée, et finalement au bain-marie. La perte en poids donne la teneur en eau des racines fraîches.

Pour avoir un bon échantillon moyen des racines, on les coupe en rondelles très minces que l'on mélange intimement.

Une partie de la matière desséchée est incinérée dans une capsule de platine, à une température très modérée, de crainte de fondre la cendre, souvent très riche en sels alcalins, qui enveloppent de matière les parcelles charbonneuses et s'opposent à leur combustion au contact de l'air.

Dosage de la fibre cellulaire, des composés protéiques insolubles et des sels minéraux retenus par la fibre. — On coupe tout d'abord la racine en deux dans le sens longitudinal, on en réduit la moitié en pulpe fine au moyen d'une râpe. 50 grammes de cette pulpe sont mis à macérer avec de l'eau distillée à froid, et le liquide renfermant en dissolution la gomme, le s cre, la caséine et les autres matières solubles est filtré sur une toile fine. On purifie la fibre brute comme on l'a fait pour les fourrages.

Une partie de la cellulose est incinérée, une autre partie est conservée pour le dosage total de l'azote, qui permet de calculer le taux des composés protéiques insolubles.

En retranchant les cendres et les composés protéiques insolubles de la fibre brute on obtient la fibre cellulosique pure.

Dosage de l'amidon. — Le liquide laiteux qui a passé à la filtration dans le dosage précédent est réuni aux eaux de lavage de la pulpe, on abandonne ce liquide au repos pendant vingt-quatre heures. L'amidon qui troublait le liquide s'est déposé, on le décante avec soin sur un filtre sec et taré, qui reçoit l'amidon. On lave plusieurs fois à l'eau distillée, on dessèche l'amidon, d'abord entre du papier à filtrer, puis au bain-marie à 100° et l'on pèse.

Dosage de la caséine. — Les liqueurs, après séparation de l'amidon, sont portées à l'ébullition. S'il n'y a pas de trouble, l'albumine soluble fait défaut. On ajoute quelques gouttes d'acide acétique, il se forme un précipité de caséine; on le laisse déposer pendant vingt-quatre heures. Après décantation on recueille le précipité de caséine sur un filtre taré, on lave à l'eau distillée afin d'éliminer les matières solubles et l'on sèche à 100°.

Dosage de la gomme, de la pectine et des sels insolubles dans l'alcool. — Ce dosage, effectué sur le liquide dont on a séparé la caséine, est exécuté comme on l'a précédemment indiqué pour les fourrages, ainsi que le dosage du sucre, des matières protéiques totales et des matières grasses; il faut apporter un grand soin à la séparation des matières grasses et reprendre le résidu par de l'éther anhydre, qui ne dissout que les corps gras.

Dosage des sels ammoniacaux. — Les sels ammoniacaux que renferment les jus de beaucoup de végétaux influent nécessairement sur l'exactitude du calcul des principes immédiats azotés propres à l'alimentation.

Pour les déterminer, Vœlcker prend 100 grammes de racines râpées fin, qu'on laisse macérer dans l'eau distillée, puis on lave sur une toile jusqu'à épuisement des matières solubles, on précipite les matières protéiques dans le liquide filtré, par l'acétate basique de plomb. Le précipité volumineux ainsi formé est lavé à l'eau distillée sur un filtre, et le liquide filtré, après addition de quelques gouttes d'acide sulfurique, est évaporé presque à sec dans une capsule de porcelaine; il est ensuite introduit avec de la chaux sodée, dans une cornue reliée à un appareil renfermant de l'acide chlorhydrique destiné à absorber l'ammoniaque dégagée pendant la distillation. On distille jusqu'à siccité, pour qu'il ne reste aucune trace d'ammo-

niaque. La liqueur chlorhydrique, après addition de bichlorure de platine, est évaporée au bain-marie, jusqu'à siccité ; on obtient un précipité de chloro-platinate d'ammonium, qu'on lave sur un filtre taré, avec un mélange d'alcool et d'éther qui enlève l'excès de bichlorure de platine préalablement ajouté. On pèse enfin le filtre desséché à 100°, contenant le sel double de platine et d'ammonium, pour calculer l'ammoniaque. On peut encore recueillir dans une liqueur acide titrée et opérer à la manière ordinaire.

M. Vœlcker a employé, pour le dosage du sucre dans les betteraves, soit le procédé à l'aide de la fermentation, en admettant que l'équivalent de sucre formait exactement deux équivalents d'alcool anhydre et quatre équivalents d'acide carbonique, soit la méthode cupro-potassique.

CHAPITRE IV

ANALYSE DES FOURRAGES ENSILÉS

Les méthodes d'analyse que nous venons d'indiquer pour les substances employées comme fourrage ne sont pas toutes applicables aux fourrages ensilés. Ceux-ci en effet ont subi dans leur constitution des modifications importantes par suite de la fermentation qui s'y est établie. C'est ainsi que les matières sucrées et amylacées donnent naissance à de l'alcool, à de l'acide acétique, etc., et que les substances azotées se transforment en partie en sels ammoniacaux, en ammoniaques composées, en corps amidés tels que leucine, tyrosine, etc. Toute la matière azotée qui affecte une de ces dernières formes doit être regardée comme n'étant plus alimentaire, c'est-à-dire comme ne jouant plus dans les phénomènes de la nutrition le rôle des matières albuminoïdes. Il est donc important, dans l'analyse de ces fourrages, de distinguer les formes de l'azote qui ont de la valeur de celles qui n'en ont pas.

Le dosage des sucres, de l'amidon, des diverses formes de la cellulose, se fait comme dans les cas précédents; mais il y a en outre à déterminer l'alcool, les acides et les proportions relatives des matières azotées utilisables et de celles qui ne le sont pas.

Dosage de l'alcool. — On prend un kilogramme de fourrage, que l'on évite de manier à l'air et que l'on place immédiatement dans un ballon; on ajoute 500 centimètres cubes d'eau et, après avoir acidifié au $\frac{1}{10}$, pour fixer l'ammoniaque et les ammoniaques composées, on soumet le mélange à la distillation, mais sans chauffer directement le ballon; celui-ci est plongé dans un bain de chlorure de calcium, dont on élève la température de manière à obtenir l'ébullition dans le ballon. On arrête la distillation au moment où l'on a recueilli 200 centimètres cubes de liquide. Le liquide distillé renferme une grande partie des acides volatils du fourrage : on ne pourrait pas dans ces conditions procéder au dosage de l'alcool. Il faut neutraliser le liquide distillé avec de la chaux éteinte et distiller une seconde fois, en recueillant les 50 premiers centimètres cubes. On prend le degré alcoométrique du liquide alcoolique, en tenant compte de la température. La correction de température peut se faire, soit au moyen de la table de Gay-Lussac, soit en retranchant 0°,2 pour chaque degré au-dessus de 15° ou en ajoutant 0°,2 pour chaque degré au-dessous de 15°.

Quand le produit de la distillation contient peu d'alcool, l'emploi de l'alcoomètre

n'est plus assez exact; on peut dans ce cas employer avec avantage le compte-gouttes de M. Duclaux (fig. 57). Cet instrument, en forme de pipette, du volume de 5 centimètres cubes, est muni d'un orifice d'écoulement tel que 5 centimètres cubes d'eau distillée à la température de 15° donnent exactement 100 gouttes. La pipette est fixée dans un bouchon ajusté lui-même au col d'un flacon à large ou-

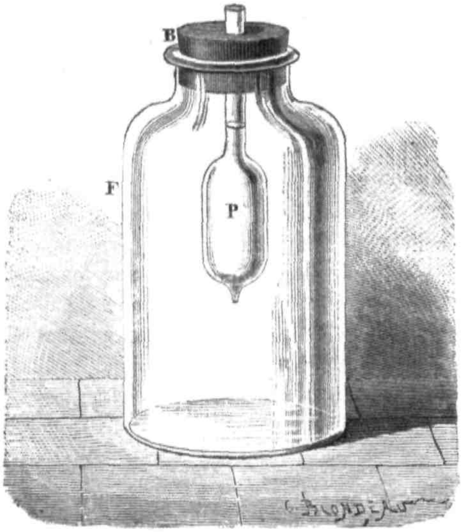


Fig. 57.

verture. On remplit la pipette par aspiration, on la place bien verticalement sur son flacon et on compte les gouttes qui tombent, en évaluant à une demi-goutte près ce qui reste dans la pipette. Il faut que l'orifice soit toujours d'une propreté parfaite.

Le tableau suivant permet de calculer l'alcool contenu dans le liquide, aux diverses températures d'observation, d'après le nombre de gouttes.

Table de M. Duclaux, pour le calcul de la quantité d'alcool contenu dans un liquide aqueux.

TEMPÉRATURES :	5°	7°,5	10°	12°,5	15°	17°,5	20°	22°,5
Eau distillée pure	98	98,5	99	99,5	100	100,5	101	102
Eau distillée contenant alcool °/₀								
1	105	105,5	106	106,5	107	107,5	108	109
— 2	111	111,5	112	112,5	113	113,5	114,5	115,5
— 3	116	116,5	117	117,5	118	118,5	119,5	120,5
— 4	120,5	121	121,5	122	122,5	123,5	124,5	125,5
— 5	124	124,5	125	125,5	126,5	127,5	128,5	130
— 6	127	127,5	128,5	129,5	130,5	131,5	132,5	134
— 7	130	131	132	133	134	135,5	136,5	138
— 8	133	134	135,5	136,5	137,5	139	140	141,5
— 9	136	137	138,5	139,5	140,5	142	143	144,5
— 10	139	140,5	141,5	142,5	144	145	146,5	147,5
— 11	142	143,5	144,5	145,5	147	148	149,5	150,5
— 12	145	146,5	148	149	150,5	151,5	153	154,5
— 13	148,5	150	151	152,5	154	155	156	157,5
— 14	152	153,5	154,5	155,5	157	158	159	160,5
— 15	155	156,5	157,5	158,5	160	161,5	163	164,5
— 16	158,5	160	161	162	163,5	165	166,5	168,5
— 17	161,5	163	164,5	166,5	167	168,5	170,5	172
— 18	164,5	166	167,5	168,5	170	171,5	173,5	175
— 19	167,5	169	170,5	171,5	173	174,5	176,5	178
— 20	170	171,5	173	174,5	176	177,5	179,5	181

Dosage des acides volatils et des acides fixes. — On pèse 200 grammes de fourrage que l'on introduit dans un ballon avec 100 centimètres cubes d'eau. On distille au bain de chlorure de calcium et on recueille, au moyen d'un réfrigérant, le liquide qui passe. Comme il peut rester à la fin de la distillation encore un peu d'acide volatil dans le ballon, on y rajoute 50 centimètres cubes d'eau et on distille de nouveau aussi longtemps qu'il passe du liquide, mais sans que la température du bain de chlorure de calcium dépasse jamais 110°.

Dans le produit distillé on dose l'acide avec de l'eau de chaux dont on a pris le titre avec de l'acide sulfurique titré. On calcule d'abord l'acidité en acide sulfurique; pour exprimer en acide acétique on multiplie le poids trouvé par le rapport des équivalents de l'acide acétique à l'acide sulfurique.

Le résidu est traité par de petites quantités d'eau bouillante, lavé d'abord par décantation, puis sur un filtre. Les liqueurs réunies sont saturées par l'eau de chaux; on calcule cette acidité d'abord en acide sulfurique et l'on multiplie le poids trouvé par le rapport de l'équivalent de l'acide lactique à celui de l'acide sulfurique. Les acides volatils sont ainsi tous exprimés en acide acétique, les acides fixes en acide lactique.

Séparation des matières azotées. — Un grand nombre de recherches ont été

effectuées pour arriver à séparer les matières albuminoïdes d'avec les produits qu'ils forment en se décomposant sous l'influence de la fermentation, et le nombre des procédés donnés à ce sujet est considérable. Aucun cependant n'offre de garantie complète et la séparation est toujours plus ou moins imparfaite; presque tous sont basés sur la faculté des matières albuminoïdes d'être précipitées par certains agents, alors que les corps amidés ne le sont pas. Nous avons admis que la matière azotée se trouvait dans ces produits altérés d'un côté à l'état de matières encore alimentaires, et de l'autre à celui de corps amidés impropres à la nutrition; mais il convient de dire que même la première forme s'est partiellement modifiée. Ainsi nous trouvons de l'albumine soluble ou coagulée, des peptones, etc., substances qu'il faut réunir pour les doser en bloc et dont la séparation serait d'ailleurs difficile et peu utile. Une fois les substances azotées non alimentaires séparées, il suffit d'opérer un dosage d'azote sur le résidu, par les procédés ordinaires.

Voici, comme exemple, une méthode de séparation qui, sans être supérieure à la plupart des autres, a tout au moins l'avantage d'une certaine simplicité.

On prend 1 gramme de substance que l'on chauffe dans un verre à précipité avec 100 centimètres cubes d'alcool absolu et 1 centimètre cube d'acide acétique; on porte le bain-marie à l'ébullition. Lorsque la substance se dépose bien, on filtre, en ayant soin d'entraîner le moins de matière possible sur le filtre. On lave le filtre avec un peu d'alcool chaud pour déplacer les matières grasses dissoutes. La matière qui reste dans le verre à précipité est chauffée, au bain-marie à l'ébullition, pendant dix minutes, avec 100 centimètres cubes d'eau. On ajoute ensuite au liquide $0^{gr},3$ à $0^{gr},4$ d'oxyde de cuivre précipité encore humide, on fait passer, après refroidissement, le précipité sur le filtre qui avait servi à la première filtration. Le précipité lavé d'abord avec un peu d'eau, puis deux fois à l'alcool, pour éliminer l'eau et obtenir une dessiccation plus rapide, est desséché à 100°-110°. On dose l'azote par les procédés habituels dans le précipité desséché.

La filtration se fait sur un filtre en papier suédois qui renferme par filtre $0^{gr},00004$ d'azote, quantité négligeable pour l'exactitude de la méthode.

L'oxyde de cuivre s'est combiné avec les matières albuminoïdes et les a entraînées à l'état insoluble. Les corps amidés sont restés en dissolution et ont ainsi été séparés.

CHAPITRE V

ANALYSE DES FARINES

§ I. — ANALYSE D'UNE FARINE DE BLÉ.

Dosage de l'humidité. — La farine contient toujours de l'eau, qu'elle a puisée dans l'atmosphère depuis sa mouture, ou que le blé renfermait avant cette opération. On pèse pour cette détermination 5 grammes de farine que l'on place dans une capsule à fond plat; on la dessèche à l'étuve à 100° jusqu'à ce que le poids ne varie plus. Une bonne farine ne renferme pas plus de 13 à 15 pour 100 d'humidité.

Recherche du son. — Les farines qui ont été imparfaitement blutées peuvent encore renfermer une certaine quantité de son. Il est facile de s'assurer de la présence de cette matière en procédant à un tamisage de la farine au travers d'un tamis à mailles très fines; le son reste dans ce cas sur le tamis. Ce procédé, très imparfait, ne peut donner qu'une grossière approximation.

Dosage du gluten. — On peut apprécier le gluten des farines en faisant un dosage direct d'azote. Ce dosage se fait sur $0^{gr},5$ de farine en employant la méthode à la chaux sodée ou le procédé de Kjeldahl. Mais le dosage de l'azote pour déterminer le gluten n'est plus applicable lorsque la farine à examiner contient des farines de légumineuses.

Il existe pour le dosage du gluten un procédé de séparation qui est généralement employé. On pèse 30 grammes de farine que l'on place dans une capsule, on ajoute 15 centimètres cubes d'eau et on malaxe le tout de manière à faire une pâte bien homogène. Cette pâte placée dans un nouet est malaxée sous un filet d'eau jusqu'à ce que le liquide s'écoule parfaitement clair (fig. 58). On entraîne ainsi avec l'eau tout l'amidon; le liquide trouble est reçu dans une terrine. Il est prudent de placer sur la terrine un tamis qui retiendrait le gluten au cas où il s'en échapperait du nouet.

Le gluten séparé de l'amidon est desséché à 110-120° et pesé. La consistance et l'élasticité du gluten permettent de juger dans une certaine mesure de la valeur d'une farine. Le gluten des farines altérées est bien moins consistant et bien moins élastique que le gluten d'une bonne farine.

On éprouve souvent une certaine difficulté à déterminer la valeur d'une farine par l'aspect que possède le gluten.

Fig. 58.

L'aleuromètre de M. Boland peut donner des indications utiles. Cet instrument se compose d'un cylindre de cuivre B (fig. 59) long de 15 centimètres et large de 2 à 3 centimètres, dont le fond peut être enlevé, et qui est muni d'un couvercle percé, à travers lequel passe une tige droite T de $0^m,05$ de hauteur, facilement mobile et divisée en 25 parties graduées de 25° à 50°. A l'extrémité inférieure de cette tige se trouve une petite plaque circulaire et légèrement bombée dont le diamètre correspond à celui du cylindre.

Entre cette plaque et le fond du cylindre se trouve un espace vide de la même hauteur que l'échelle et destiné à recevoir le gluten. On introduit cet appareil dans un tube a', plongeant dans un bain d'huile que l'on peut chauffer au moyen d'une lampe à alcool.

L'appareil de la figure 59 peut servir pour les essais de farine quand on a à sa disposition un four de boulanger ; on place dans ce cas directement l'appareil dans le four.

Pour faire un essai on pétrit 30 grammes de farine avec 15 centimètres cubes d'eau, d'abord dans une capsule, puis dans la main ; pendant ce temps on fait arriver sur la pâte un mince filet d'eau, jusqu'à ce que le liquide s'écoule parfaitement clair. On comprime fortement le gluten entre les doigts et on le pèse. Il convient de placer dans l'aleuromètre 7 grammes de gluten humide que l'on pétrit en boule ; on le place à la partie inférieure du cylindre de l'appareil que l'on a préalablement graissé avec de l'huile. On chauffe le bain d'huile à 150°, puis on met en place le cylindre de cuivre. On chauffe encore pendant 10 minutes, et au bout de 10 autres

minutes on lit sur la tige droite de combien de divisions celle-ci s'est élevée au-dessus du couvercle de l'appareil. A cette température, le gluten placé dans le tube se gonfle en augmentant de volume, il s'élève dans le cylindre et atteint bientôt la tige graduée qu'il soulève plus ou moins. La hauteur à laquelle s'est élevée la tige

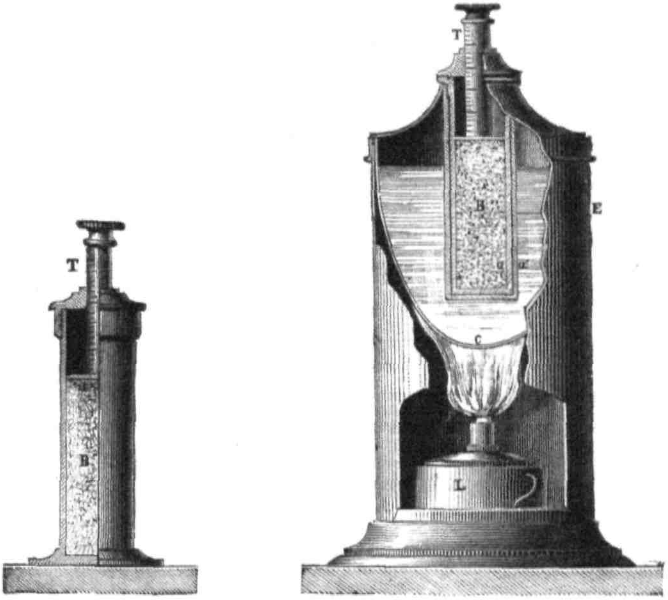


Fig. 59

graduée indique le développement que prend le gluten par la cuisson et donne la mesure de sa qualité; les bonnes farines fournissent un gluten qui peut augmenter de quatre à cinq fois son volume.

Ce procédé ne convient que pour la farine de blé; les farines de seigle et d'orge ne donnent pas un gluten qui forme une masse cohérente.

Dosage des matières grasses. — On prend 5 grammes de farine sèche que l'on introduit dans un tube effilé muni d'un tampon d'amiante; l'épuisement à l'éther se fait comme pour un dosage de matière grasse dans un fourrage.

Dosage de l'amidon. — Le liquide trouble qu'on a recueilli dans une terrine, pendant la séparation du gluten, est abandonné au repos pendant 24 heures. On décante la partie claire, en évitant d'entraîner l'amidon qui s'est déposé et on verse ensuite la pâte d'amidon dans une capsule; on dessèche le tout à l'étuve et on pèse l'amidon.

Ce procédé de dosage rapide manque d'exactitude; on peut se servir du pouvoir dissolvant de la diastase pour le dosage de l'amidon. On prend pour cette détermination 5 grammes de farine sèche, que l'on a épuisée à l'éther pour éliminer les matières grasses. On dessèche une seconde fois la farine à l'étuve, pour chasser tout l'éther, et on fait passer ensuite la farine dans un flacon de 125 centimètres

cubes ; on verse dans le flacon 30 centimètres cubes d'une dissolution de diastase, préparée au moyen de l'orge germée, comme il a été dit pour le dosage des matières amylacées dans les fourrages ; on ajoute 20 centimètres cubes d'eau. Il ne faut pas négliger de prendre un flacon témoin renfermant la même quantité de diastase et la même quantité d'eau. On chauffe les deux flacons au bain-marie, en ne dépassant pas 68 degrés, jusqu'à ce que le résidu insoluble ou la dissolution, examinés au microscope après addition d'une solution d'iode, ne montrent plus de lambeaux bleus ou de grains d'amidon désagrégés. La solution filtrée est additionnée d'acide sulfurique et chauffée pendant 5 heures au bain-marie, afin de transformer tout l'amidon en glucose. On opère le dosage comme s'il s'agissait de l'analyse d'une graine.

Détermination des cendres. — On incinère à basse température, dans une capsule en platine, 5 grammes de farine.

§ 2. — FALSIFICATIONS DES FARINES.

Les farines de froment sont quelquefois falsifiées : 1° par des matières minérales telles que : le sable, le plâtre, la craie, la chaux, l'alun, les carbonates de magnésie et de soude, du sulfate de baryte, de la porcelaine pulvérisée ; 2° par la fécule de pomme de terre ou des farines étrangères comme celles du maïs, de riz et des féveroles.

Falsifications au moyen de substances minérales. — L'addition de matières minérales, dans les farines, peut donner lieu à des accidents graves. Les falsifications de ce genre sont facilement dévoilées, aussi ne sont-elles pratiquées que très rarement.

On peut effectuer tout d'abord quelques essais préliminaires qui permettent de caractériser l'absence ou la présence des matières minérales dans la farine.

M. Cailletet recommande d'agiter, dans un long tube à essais, 4 à 5 grammes de farine avec 60 centimètres cubes environ de chloroforme ; après un repos suffisant toute la farine surnage le chloroforme, tandis que les matières minérales qu'elle contenait se déposent au fond du tube. On peut ensuite les isoler pour les soumettre à l'analyse.

La séparation des matières minérales par le chloroforme se fait en vertu de la densité de ce dernier, qui est très voisine de celle de la farine. On peut à défaut de chloroforme employer dans le même but une solution saturée de chlorure de zinc ou une solution de bromure de potassium à 45 pour 100.

La chaux se reconnaît aisément à l'alcalinité de la pâte faite avec la farine. Les eaux de lavage de cette pâte sont fortement alcalines ; on observe au contraire que les eaux de lavage de bonnes farines sont toujours légèrement acides.

La présence du sulfate de chaux est mise en évidence en traitant la farine par l'eau légèrement acidulée d'acide chlorhydrique, on filtre et on recherche dans le liquide filtré l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum.

L'alun ajouté quelquefois aux farines pour les rendre plus blanches se trouve en triturant la farine dans un mortier, avec de l'eau ; on filtre. Le liquide filtré donnera les réactions de l'alumine et de l'acide sulfurique, s'il renferme de l'alun.

Pour chercher les corps denses comme le sable, le sulfate de baryte, la porcelaine pulvérisée, on sépare tout d'abord le gluten de la farine, le liquide trouble qui sort du nouet est reçu dans un verre à pied, on laisse déposer un instant et on examine les parties qui se déposent les premières.

Les procédés que nous venons d'énumérer ne sont pas très exacts ; il est préférable, dans tous les cas, d'incinérer 10 grammes de farine, à basse température, dans une capsule en platine. Le poids des cendres et l'analyse qualitative de celles-ci donnent de précieuses indications.

On a observé que les bonnes farines ne donnent pas plus de 0,8 à 0,9 pour 100 de cendres; une quantité plus forte de matières minérales fait présumer une addition frauduleuse.

Falsifications au moyen de farines étrangères. — Fécule de pomme de terre. — L'addition de fécule de pomme de terre ne change pas la blancheur de la farine, elle n'en altère ni l'odeur ni la saveur ; mais la farine ainsi fraudée absorbe moins d'eau et donne une quantité de pain plus faible.

On peut déceler la présence de la fécule dans la farine en suivant le procédé de M. Donny qui consiste à faire agir une solution faible de potasse sur la farine. Cette solution n'agit pas sensiblement sur les grains d'amidon et gonfle fortement les grains de fécule. On étend la farine en couche mince sur le porte-objet du microscope et on la délaye avec une dissolution de potasse à 1,5 ou 2 pour 100 (1^{gr},75 de potasse dans 100 centimètres cubes d'eau). La fécule prend dans ces conditions, au microscope, l'aspect de grandes plaques minces et transparentes qu'on distingue plus aisément en colorant la préparation en bleu par l'eau iodée (fig. 60, E). Il faut, dans ce cas, évaporer sur le porte-objet la liqueur alcaline à sec après l'avoir neutralisée par un acide ; c'est à ce moment seulement qu'il convient d'ajouter l'eau iodée ; on saisit ainsi beaucoup mieux les contours des grains de fécule, qui atteignent un volume dix à quinze fois plus grand que celui des grains d'amidon.

Recherche de l'amidon de riz. — La farine de riz n'est ajoutée à la farine de blé qu'à de rares exceptions, on emploie plus souvent pour ces additions les déchets de mouture que la farine de riz elle-même.

On reconnaît aisément la farine de riz, au microscope, à ses grains égaux, polyédriques, mais très petits, adhérents souvent à des fragments anguleux à demi translucides, provenant du périsperme corné de cette graminée (fig. 60, B).

Recherche de l'amidon de maïs. — L'examen microscopique donne de bons résultats. On observe des granules polyédriques, réguliers, à face hexagonale, ayant au centre un hile étoilé (fig. 60, C). Leur grosseur varie de 5 à 30 millièmes de millimètre. Ils adhèrent souvent entre eux de manière à produire des fragments anguleux comme on en rencontre dans le riz.

Sous l'influence de la lumière polarisée on voit au microscope les grains d'amidon du maïs traversés par une croix noire fort obscure, dont les branches s'élargissent vers la circonférence ; ce phénomène persiste même avec un éclairage très vif, ce qui n'est pas le cas pour l'amidon de blé.

Recherche de la farine de féveroles. — Cette falsification est une des plus fréquentes que l'on fasse subir à la farine de blé.

Le procédé le plus généralement employé consiste à exposer la farine successivement à l'action des vapeurs d'acide azotique et aux vapeurs d'ammoniaque; la farine de féveroles prend dans ces conditions une belle couleur pourpre.

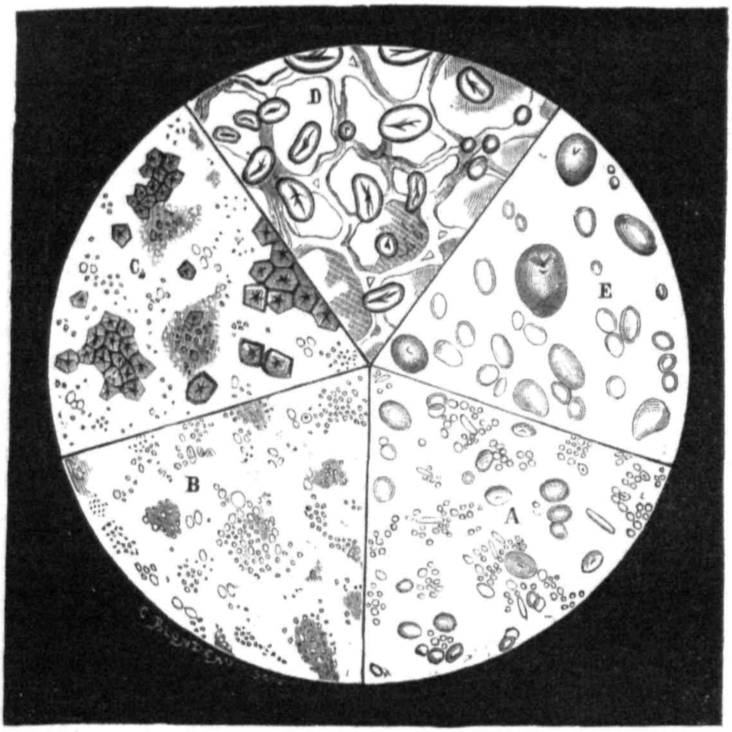


Fig. 60.
A Farine de blé. — B Farine de riz. — C Farine de maïs. — D Farine de légumineuses. E Fécule de pomme de terre.

On prend 1 à 2 grammes de la farine à essayer, on en enduit les parois d'une capsule de 11 centimètres de diamètre, qu'on humecte au préalable, avec un peu d'eau. On évite de mettre la farine dans le fond de la capsule, et sur le fond de cette capsule on place une plus petite capsule contenant un peu d'acide nitrique. On couvre la grande capsule avec un disque en verre, puis on chauffe légèrement au bain de sable sans porter l'acide à l'ébullition. Ce dernier se vaporise et agit sur la farine qui prend une teinte jaune. On retire l'acide nitrique au moment où le bord supérieur de la farine est encore blanc et on remplace la petite capsule par une autre contenant de l'ammoniaque. En abandonnant le tout à l'air on observe une coloration rouge dans la zone médiane de la farine, s'il y a de la farine de féveroles ou de vesces; on reconnaît ainsi facilement 4 pour 100 de farine étrangère.

Les farines peuvent être altérées par la présence, dans le blé, de graines étrangères. Nous citerons la présence de la nielle, de l'ivraie et du seigle ergoté.

Recherche de la nielle. — On a souvent constaté la présence de la nielle des

blés dans les farines de qualités inférieures. Cette impureté peut être très nuisible, la nielle renferme une quantité de saponine suffisante pour communiquer une âcreté sensible au pain.

En examinant une farine niellée avec une forte loupe on trouve des fragments pelliculeux d'épisperme de nielle. Une bouillie à l'eau faite avec une farine de ce

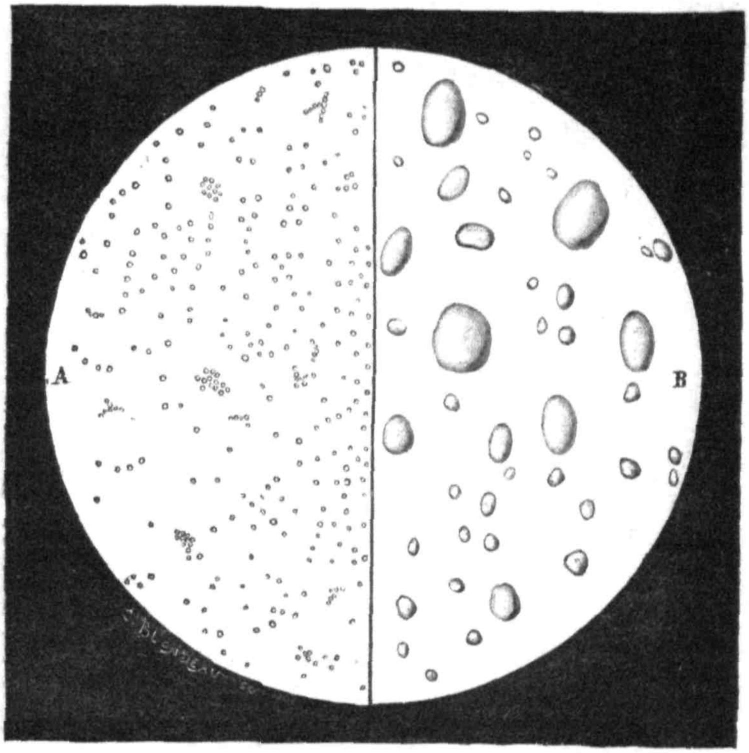


Fig. 61
A Amidon de la nielle des blés. — B Amidon du blé.

genre est toujours plus ou moins âcre au goût. La farine épuisée par l'éther donne une solution éthérée colorée en jaune qui abandonne par l'évaporation une huile jaune foncé et âcre, tandis que la farine de blé pur donne dans les mêmes conditions une huile douce et peu colorée.

Au microscope on distingue la nielle à la petitesse et à la forme des grains d'amidon, qui diffèrent beaucoup de ceux du blé (fig. 61).

Recherche de l'ivraie. — L'introduction d'ivraie dans la farine de blé peut gravement compromettre la santé. On caractérise la présence de l'ivraie dans la farine en faisant digérer, à froid, la farine avec de l'alcool à 35°. La farine de blé pur donne une liqueur alcoolique très peu colorée, la farine mélangée d'ivraie donne à la solution alcoolique une teinte verdâtre qui se fonce peu à peu; la saveur de l'alcool est astringente, désagréable et nauséabonde.

La figure 62 donne l'aspect que présente au microscope, à un grossissement de 250 diamètres, l'amidon de l'ivraie, qui se reconnaît facilement à ses grains anguleux.

Recherche du seigle ergoté ou du blé ergoté. — On peut rechercher ces deux substances en agitant la farine avec de l'eau alcaline. La présence de l'ergot est décelée

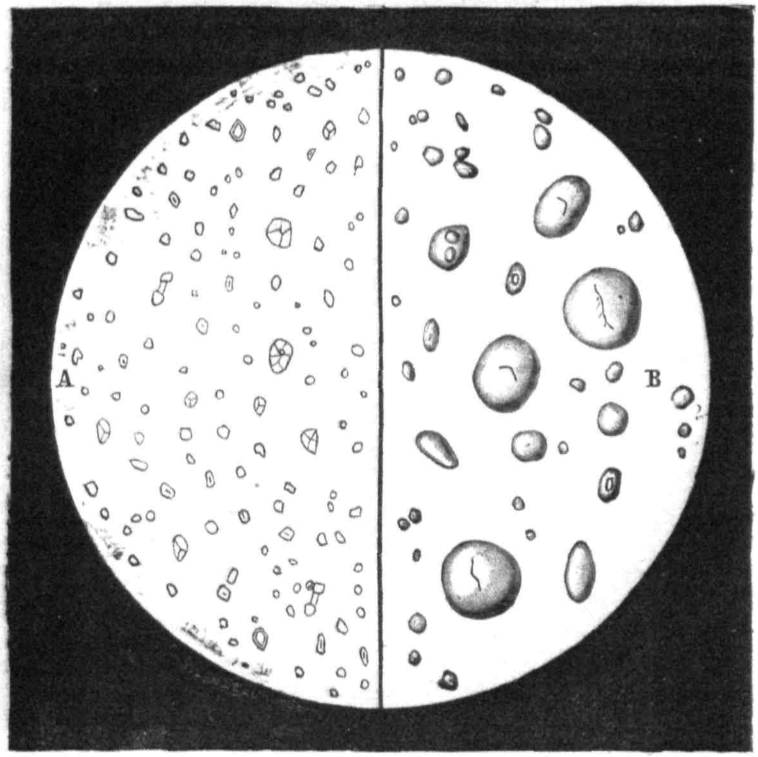


Fig. 62.
A Amidon d'ivraie enivrante. — B Amidon de seigle.

par une coloration violacée de la liqueur. Cette matière colorante, qui paraît spéciale à l'ergot, vire au rose rougeâtre sous l'influence des acides, et reprend sa teinte primitive par les alcalis.

On peut aussi traiter 10 grammes de la farine suspecte par de l'alcool bouillant pour dissoudre les matières grasses. On exprime ensuite le résidu et on l'agite dans un tube avec 10 centimètres cubes d'alcool à 90°; puis on laisse déposer la farine au-dessous du liquide surnageant incolore. On ajoute à celui-ci de 10 à 20 gouttes d'acide sulfurique étendu; en agitant vivement et en laissant déposer, on obtient une liqueur qui serait incolore si la farine était pure et colorée en rouge d'autant plus intense qu'elle renferme plus d'ergot.

CHAPITRE VI

ANALYSE DES FRUITS SUCRÉS

ANALYSE DU RAISIN.

On prend 100 grammes de grains de raisin, on les broie dans un mortier, mais de manière à ne pas écraser les pépins, puis on ajoute de l'eau pour délayer et on jette sur un petit linge placé sur un entonnoir. Le liquide est reçu dans un ballon jaugé de 1 litre, la pulpe exprimée à la main dans le linge est placée, avec le nouet qui la contient, dans une capsule en porcelaine avec 100 à 150 centimètres cubes d'eau, on malaxe à la main, de manière à faire passer dans l'eau les parties solubles de la pulpe. Cette eau est rajoutée dans le ballon et on recommence cette opération jusqu'à ce que le volume soit amené à 1 litre. Il faut avoir bien soin dans ces opérations de laver avec la pipette la main avec laquelle on a malaxé et de rajouter cette eau de lavage dans la capsule où se trouve le nouet, afin de ne perdre aucune partie des principes solubles. Lorsque le volume total est amené à 1 litre, on mélange la liqueur de manière à la rendre homogène et on la laisse déposer. Ce liquide sert pour tous les dosages à effectuer. On remplit avec cette liqueur claire une burette graduée et on laisse tomber goutte à goutte dans un ballon contenant 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling 5 centimètres cubes de potasse à 1/10 et 10 centimètres cubes d'eau ; ce mélange étant, après chaque addition de liquide sucré, porté à l'ébullition. On continue à ajouter de ce liquide jusqu'à ce que la couleur bleue ait disparu ; pour bien saisir le moment de la disparition, il est indispensable de bien faire bouillir la liqueur afin de rassembler le protoxyde de cuivre formé. On place alors le ballon sur une surface blanche, et on voit ainsi s'il reste une coloration bleue; il ne faut dans aucun cas avoir une coloration jaune qui indiquerait que l'on a versé trop de liqueur : dans ce cas l'opération serait à recommencer. Toute cette opération doit se faire assez rapidement ; si l'on tardait trop à terminer le dosage l'intervention de l'air pourrait provoquer une oxydation et par suite une redissolution du protoxyde de cuivre et amener ainsi à des résultats peu exacts.

On note le volume du liquide employé, soit V. Ce volume correspond aux glucoses préexistantes.

Pour doser le sucre de canne qui, s'il est très peu abondant dans le raisin, l'est dans beaucoup d'autres fruits, on prend 100 centimètres cubes du liquide primitif, on le verse dans un ballon, on y ajoute 2 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et on porte à l'ébullition qu'on maintient pendant 2 ou 3 minutes; le sucre de canne est ainsi transformé en glucoses réductrices qui s'ajoutent à la glucose préexistante. Après le refroidissement de la liqueur, dont le volume a diminué par l'évaporation, on ramène de nouveau, en lavant le ballon, au volume initial de 100 centimètres cubes.

On procède alors au titrage au moyen de la liqueur de Fehling, exactement comme on a fait précédemment; comme ce nouveau liquide contient plus de sucre réducteur, il en faut une quantité moindre pour réduire le cuivre de 100 centimètres cubes de liqueur de Fehling: soit V′ le nouveau volume obtenu. Pour calculer les quantités de matière sucrée auxquelles correspondent les volumes de liquide employés, il faut connaître la quantité de sucre à laquelle correspondent les 10 centimètres cubes de liqueur cuivrique employée. Dans ce but on prépare une solution titrée de sucre de canne interverti, en dissolvant 1 gramme de sucre de canne pur, qu'on intervertit et qu'on amène au volume de 100 centimètres cubes. En réalité on prend $1^{gr},01$ au lieu de 1 gramme, parce que le sucre de canne contient ordinairement 1 pour 100 d'impureté; c'est donc sur 1 gramme de sucre réel qu'on a opéré. On choisit pour cet usage du sucre parfaitement blanc et séché à l'étuve; on dissout dans 60 à 80 centimètres cubes d'eau, on ajoute 1 centimètre cube d'acide sulfurique concentré, on chauffe au bain-marie pendant 10 minutes, et, le sucre de canne étant ainsi interverti, on amène le volume à 100 centimètres cubes. Cette liqueur est à son tour introduite dans la burette graduée et versée jusqu'à décoloration dans la liqueur cuivrique bouillante. On obtient un troisième volume V″. Ce volume V″ est multiplié par 1,05 pour correspondre à la glucose; il est ensuite divisé par le volume V et donne un quotient *a* qui représente les glucoses préexistant dans la liqueur. Divisé par le volume V′ il donne un quotient *b* représentant les quantités de glucose existant après l'interversion du sucre de canne. La différence $b - a$ équivaut à la glucose formée par le sucre de canne; on la multiplie par 0,95 et on a ainsi une valeur *c* représentant le sucre de canne contenu dans 100 centimètres cubes de liqueur. *a* et *c* multipliés par 10 donnent les glucoses et le sucre de canne contenus dans 100 grammes du fruit essayé.

Dosage de l'acidité. — Les acides contenus dans les fruits sont principalement les acides tartrique, malique et citrique. La détermination directe de ces acides présente de très grandes difficultés et n'a d'utilité que dans des recherches spéciales; on est convenu d'évaluer en bloc la proportion de ces acides en comparant leur faculté de saturation avec celle de l'acide sulfurique. On prend 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré au 1/10 contenant $0^{gr},06125$ d'acide sulfurique monohydraté; on ajoute 6 gouttes de teinture de tournesol et on sature par de l'eau de chaux contenue dans une burette graduée. Soit V le volume d'eau de chaux employé. Puis on prend 10 centimètres cubes de la liqueur précédemment préparée avec le fruit et on y ajoute 6 gouttes de teinture de tournesol et de l'eau de chaux, jusqu'à ce que le changement de teinte indique la saturation, soit V′ le nouveau volume d'eau de chaux employé. Le volume V′ multiplié par 0,06125 et divisé

par V donne la proportion d'acides exprimée en acide sulfurique. Pour ramener à 100 grammes de fruits on multiplie par 100.

Dosage des cendres et des alcalis. — 100 centimètres cubes du liquide qu'on a préparé sont évaporés dans une capsule de platine, et le résidu est incinéré à une température peu élevée et pesé. Les cendres sont reprises par 10 centimètres cubes d'eau chaude, on filtre s'il y a un résidu et on lave avec de petites quantités d'eau chaude. Le volume total du liquide ne doit pas dépasser 20 ou 25 centimètres cubes; on le place dans un ballon de 200 centimètres cubes, on y ajoute 10 centimètres cubes d'acide sulfurique normal représentant $0^{gr},6125$ d'acide monohydraté, on porte à l'ébullition pendant une ou deux minutes pour chasser l'acide carbonique, puis on verse 6 gouttes de teinture de tournesol et peu à peu, jusqu'à saturation, de la liqueur alcaline de potasse. Cette liqueur est la même que celle employée habituellement pour la saturation de l'acide sulfurique normal; lorsque la saturation est faite on lit le volume V; d'un autre côté on prend le titre de cette liqueur alcaline en déterminant le volume V' nécessaire à la saturation de 10 centimètres cubes d'acide normal. Pour exprimer en potasse (KaO) l'alcali contenu dans les cendres, on emploie la formule $\frac{V'-V}{V'} \times 0,6125 \times \frac{47}{49}$, les deux derniers chiffres représentant les équivalents de la potasse et de l'acide sulfurique.

CHAPITRE VII

ANALYSE DES DÉCHETS D'INDUSTRIE

§ I. — ANALYSE DES TOURTEAUX.

On donne le nom de tourteaux aux résidus solides que l'on obtient des graines ou des fruits oléagineux, après qu'on en a retiré l'huile par expression. Les tourteaux considérés au point de vue alimentaire sont analysés comme les graines; on y dosera l'humidité, l'azote, la matière grasse, l'amidon; dans certains cas, la cellulose sous ses différentes formes, et, si le tourteau doit être employé comme engrais, on recherchera dans les cendres l'acide phosphorique et la potasse.

Nous n'insisterons pas sur les procédés déjà passés en revue, mais il y a un autre point de vue qu'il faut fréquemment envisager. Les tourteaux sont fréquemment constitués en tout ou en partie par des résidus nuisibles en raison de leur provenance ou des altérations qu'ils ont subies depuis leur fabrication.

L'examen microscopique fournira des indications utiles, on recherchera l'amidon, qui n'existe pas dans tous les tourteaux; il faudra souvent désagréger les fibres avec de l'acide azotique ou de la potasse concentrée.

Nous énumérerons ici les principaux tourteaux alimentaires; il est nécessaire de faire remarquer que certains tourteaux ne conviennent qu'à l'alimentation de quelques animaux et sont nuisibles pour d'autres.

Tourteaux d'arachides. — Les plus estimés nous viennent du Sénégal; on connaît deux espèces de tourteaux d'arachides, les tourteaux bruts et les tourteaux obtenus avec des graines décortiquées. Lorsque les graines qui ont servi à leur préparation sont altérées, les tourteaux possèdent un goût qui répugne aux animaux.

Le tourteau d'arachides décortiquées de bonne qualité est blanc jaunâtre, le tourteau brut est jaune rougeâtre; quand on les pulvérise grossièrement, ils se divisent facilement dans l'eau. Les mauvais tourteaux sont plus foncés et se prennent en grumeaux dans l'eau. Dans les tourteaux d'arachides on retrouve de l'amidon en ajoutant de l'iode; ce sont presque les seuls tourteaux de graines oléagineuses qui renferment de l'amidon en quantité appréciable.

On peut juger de la valeur d'un tourteau d'arachides et de son degré d'altération

en le délayant dans l'eau et en ajoutant quelques gouttes d'iode dissous dans l'iodure de potassium. Les tourteaux frais donnent une teinte franchement bleue, tandis que les tourteaux altérés donnent une teinte verdâtre sale, due sans doute à l'altération de l'amidon.

On a observé dans les tourteaux d'arachides des moisissures comme l'Aspergillus flavus et l'Aspergillus niger. La première de ces moisissures s'observe, après quarante-huit ou soixante heures de repos, à la surface de l'eau, quand on délaye la farine de tourteau, avec très peu d'eau; la seconde se trouve par le même procédé, sur les parties sèches de la farine. Quelques mucors comme le Mucor stolonifer et le Mucor circinellus se trouvent aussi dans les tourteaux d'arachides.

Tourteaux de sésame. — La graine de Sésame (Sesamum indicum) est cultivée dans l'Inde, en Chine, au Japon; cette semence a une couleur variable, blanche, marron ou noirâtre et quelquefois les graines différemment colorées sont mélangées. On distingue le tourteau de sésame blanc, et le tourteau de sésame plus ou moins coloré.

Les tourteaux de sésame renferment rarement des graines étrangères; ils ne doivent pas, avec l'iode, donner la réaction bleue de l'amidon.

Tourteau de coprah ou de coco. — Le coprah est l'amande du fruit du cocotier qui nous vient d'Afrique. Son tourteau est jaunâtre, farineux, assez friable, sa masse est homogène et sa cassure granuleuse.

Tourteaux de palmiste. — Il provient de l'amande d'un coco produit par un palmier (Elais guineensis). Cet arbre croît en Guinée et en Guyane. On reçoit en Europe l'amande décortiquée; le tourteau qui reste, après expression de l'huile, est considéré comme le plus mauvais; il est très friable, presque toujours en poudre jaune qui ressemble à du sable.

Tourteaux de coton. — Les graines du cotonnier nous viennent principalement d'Amérique et des Indes. Le tourteau, lorsqu'il est récent, est vert (plus tard, il devient brun ou noirâtre), présente dans sa contexture une plus ou moins grande quantité de brins de coton et les débris noirâtres de l'épisperme.

On distingue : 1° les tourteaux de coton du Levant ou d'Alexandrie, dans lesquels on ne trouve pas de brins de coton, ce sont les meilleurs; 2° les tourteaux de coton cotonneux, qui contiennent beaucoup de ces débris. En Angleterre, on trouve des tourteaux de graines décortiquées et de graines non décortiquées. La valeur de ce tourteau, très employé en Angleterre pour l'alimentation du bétail, est fixée surtout par son état de fraîcheur et par l'absence d'organismes pouvant en déterminer la décomposition. On ne doit pas, avec la solution d'iode, observer la coloration bleue de l'amidon. Le testa de cette graine est formé de cellules en palissades caractéristiques et très visibles au microscope avec un grossissement de 200 diamètres. Il faut en même temps s'assurer de l'absence des brins filamenteux de coton.

Tourteaux de cameline. — La cameline (Myagrum sativum) est cultivée dans

le Nord. Ce tourteau, lorsqu'il est frais, est rouge jaunâtre, il est assez friable et exhale une odeur d'ail assez prononcée. Il n'a pas une grande valeur.

Tourteaux de colza. — Le colza (Brassica oleracea campestris) est cultivé en Angleterre, en Belgique, en Hollande et dans le nord de la France. La couleur du tourteau est brun verdâtre, chiné jaune noir et rouge; il est mince et assez friable, son odeur rappelle un peu celle de l'huile de colza. Le tourteau exotique est dur, cassant, à cassure granuleuse fine. Les tourteaux mélangés de graines étrangères sont noirs; ils sont quelquefois falsifiés avec de la graine de moutarde.

Tourteaux de navette. — Toutes les graines de navette donnent une huile semblable. Le tourteau de navette est mince, assez friable, à cassure grenue, de couleur jaune verdâtre, parsemé de nombreux points noirs.

Tourteaux de lin. — Le tourteau de lin est un des plus estimés : il est brun

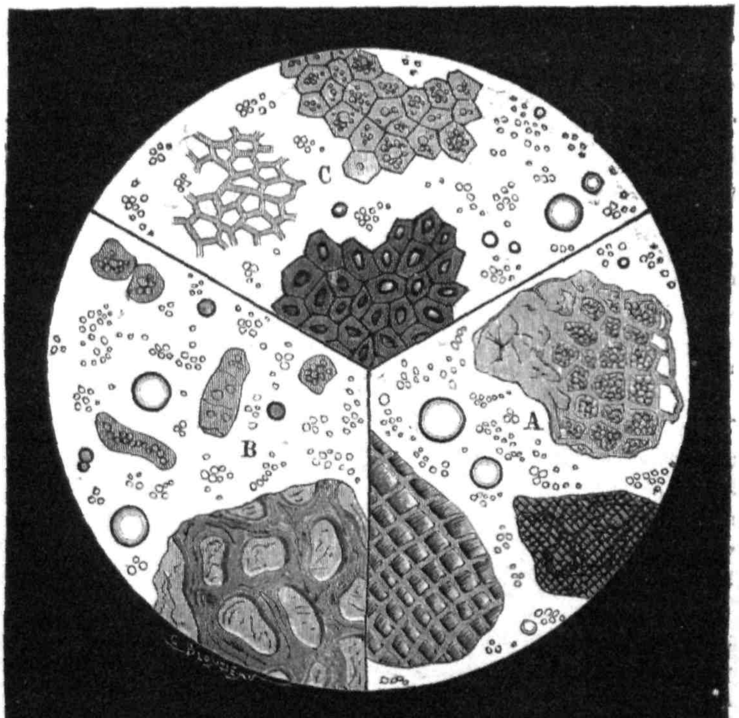


Fig. 63.

A Tourteau de semences de lin. — B Tourteau de chènevis. — C Tourteau de semences de navette.

rougeâtre, on distingue facilement dans sa cassure les débris rougeâtres de l'épisperme enchâssés dans une gangue jaunâtre. On remarquera au microscope les cellules quadrangulaires de l'épisperme. Le prix élevé des tourteaux de lin a tenté les

fraudeurs ; on trouve souvent des tourteaux de colza mélangés au tourteau de lin. On peut se rendre compte de cette falsification de la manière suivante : on délaye du tourteau de lin avec de l'eau chaude et on laisse déposer. Il se forme une seule couche et le liquide qui surnage est incolore et ne subit aucun changement de coloration par l'addition de potasse ou de soude. Le tourteau de colza traité de la même manière se dépose en deux couches, la couche inférieure de pellicules, d'un rouge brun foncé, occupe le fond du vase ; on observe au-dessus une poudre de couleur jaune comme celle de la farine de pois ; le liquide qui surnage possède une teinte ambrée. On étend le liquide avec de l'eau pour faire disparaître cette coloration ; l'addition de potasse fait réapparaître la coloration jaune. Il est possible ainsi de trouver 5 pour 100 de colza dans le tourteau de lin.

L'huile des crucifères renferme, comme l'on sait, une certaine quantité de soufre. M. Mailhe a proposé une méthode qui permettrait de caractériser la présence du colza dans les tourteaux de lin. On fait bouillir, pendant quelques minutes, 5 grammes de l'huile extraite du tourteau au moyen de l'éther, avec 0gr,2 de soude en solution alcoolique ; on ajoute quelques centimètres cubes d'eau, on filtre sur un filtre mouillé et dans la liqueur on plongera un papier imbibé d'acétate de plomb ou d'azotate d'argent. Le papier noircira si on a ajouté au tourteau des graines de crucifères.

La figure 63 montre l'aspect que présentent au microscope des coupes de tourteaux de lin et des tourteaux de chènevis et de navettes, qui y sont souvent mélangés.

Tourteaux de maïs. — Ce tourteau est blanc, dur, rugueux dans sa cassure, présentant de nombreux points jaunâtres, rougeâtres ou violacés suivant la couleur de la graine. On leur donne souvent la forme d'un disque de 40 centimètres de diamètre.

Tourteaux nuisibles à l'alimentation. — Un certain nombre de tourteaux sont regardés comme nuisibles à l'alimentation, ce sont :

Les tourteaux d'amandes amères et de fruits à noyaux. — L'amygdaline que renferme ces tourteaux réagit sur l'émulsine, qui en fixant de l'eau donne de l'essence d'amandes amères et de l'acide cyanhydrique.

Les tourteaux de belladone, qui retiennent tous les principes narcotiques de cette plante. Ils sont très dangereux.

Tourteaux de moutarde noire ou blanche. — Ce tourteau peut renfermer de l'essence de moutarde qui est très irritante. On peut rechercher qualitativement la présence de l'essence de moutarde de la manière suivante : il suffit d'introduire un peu de tourteau en poudre dans un flacon bien bouché, d'agiter avec de l'eau et d'abandonner le tout pendant quelques heures ; au bout de ce temps on verse un peu d'eau chaude dans le flacon et l'on reconnaît facilement l'essence à son odeur vive, pénétrante et désagréable.

Tourteaux de pignons d'Inde. — Ils sont dangereux parce qu'ils renferment de l'huile de croton et des principes âcres comme la crotonine et la curcasine.

Les tourteaux de ricin sont vénéneux, ils sont encore plus nuisibles que les semences, qui sont excessivement purgatives.

On ne falsifie pas très couramment les tourteaux. Il faudra avant tout, si l'on n'a pas affaire à un échantillon suspect, en déterminer la valeur alimentaire par les procédés de l'analyse des fourrages énumérés plus haut.

§ 2. — ANALYSE DES DRÊCHES, PULPES ET MARCS.

Ces matières sont toujours très humides, il faut les dessécher à l'étuve, puis les passer au moulin pour les diviser et augmenter leur homogénéité; la matière pulvérulente introduite dans un flacon est conservée pour l'analyse. On procède à l'analyse comme on le ferait pour un fourrage. Ces résidus de fabrication peuvent avoir été ensilés, comme c'est fréquemment le cas; on suit alors les méthodes décrites pour l'analyse des fourrages ensilés.

Quand on veut doser l'amidon dans ces matières, il faut se souvenir qu'elles en renferment fort peu et qu'il convient, par conséquent, d'opérer sur 10 grammes environ du produit à analyser.

CHAPITRE VIII

HUILES

§ I. — CLASSIFICATION DES HUILES.

On peut diviser les huiles grasses en huiles comestibles et en huiles d'éclairage ou d'industrie.

I. — Les premières sont souvent fraudées, parce que ce sont elles qui ont la plus grande valeur.

Pour classer les huiles comestibles on peut se baser sur une propriété qu'ont certaines d'entre elles, sous l'influence de l'air, de se dessécher en formant une substance transparente jaunâtre et souple qui ne se dissout que très lentement dans l'alcool bouillant. Les huiles qui jouissent de cette propriété sont appelées huiles siccatives. Celles qui en sont dépourvues s'appellent huiles non siccatives. En se basant sur cette propriété, on peut adopter les sous-divisions suivantes :

1° Les huiles non siccatives telles que :

Huiles d'olive;
— de sésame;
— d'arachide;
— de cameline;
— de faîne;
— de coton;
— de colza; cette dernière à cause de ses propriétés spéciales et de l'imperfection des moyens d'extraction n'est ordinairement pas considérée comme comestible, elle sert quelquefois à frauder des huiles comestibles.

2° Les huiles siccatives telles que :

Huiles d'œillette;
— de noix;

auxquelles il faut ajouter les huiles médicinales :

> *Huiles de ricin;*
> — de croton.

On peut encore comprendre, dans la classe des huiles comestibles, deux huiles animales *dites de poisson*, dont on fait un usage constant en médecine et qui entrent dans l'alimentation des habitants des régions arctiques ; ce sont les huiles de foie de morue et de foie de raie.

II. — Les huiles qui, à cause de leur goût ou de leur odeur, ne peuvent être employées dans l'alimentation, servent à l'éclairage ou à l'industrie. On peut encore ici adopter la même subdivision que précédemment :

1° Les huiles non siccatives, comprenant :

> Huiles d'olive lampante;
> — — à fabrique;
> — — de ressence;
> — de colza;
> — de *moutarde*;
> — de cameline;
> — de faîne;
> — de coton.

2° Les huiles siccatives :

> Huiles de lin;
> — de chènevis;
> — de noix;
> — de madi.

On remarquera qu'il y a des huiles qui rentrent dans les deux catégories. Ce sont celles qui sont préparées avec le plus de soin et avec des matières premières de choix qui entrent dans l'alimentation. Les produits inférieurs sont réservés pour l'éclairage ou les usages industriels.

Les huiles animales très employées dans le graissage des machines et servant quelquefois à la falsification d'autres huiles doivent encore être citées; ce sont : les huiles de pied de bœuf, de pied de mouton et de pied de cheval. — Les huiles de baleine et de poisson rentrent aussi dans cette catégorie; c'est à leur présence dans les huiles d'éclairage qu'il faut souvent attribuer les mauvaises odeurs qui se dégagent pendant la combustion.

L'huile de palme qui sert à la fabrication des savons durs, doit être, en Europe, considérée comme huile d'industrie, quoique dans les pays d'origine elle soit utilisée dans tous les usages domestiques.

§ 2. — PROPRIÉTÉS COMMUNES DES HUILES.

Les huiles sont toutes légèrement colorées en jaune ou en brun. Leur odeur est

faible, sauf celle des huiles de poisson qui sentent fortement l'animal duquel on les a extraites.

Celles dont nous venons de faire l'énumération sont toutes liquides à la température ordinaire, moins l'huile de palme. Leur densité varie de 0,90 à 0,93.

Les huiles tachent le papier, le rendent transparent sans que la chaleur fasse perdre cette transparence. Elles s'incorporent facilement aux corps poreux avec lesquels on les met en contact. Elles sont insolubles dans l'eau et très peu solubles dans l'alcool, sauf les huiles de ricin et de croton qui s'y dissolvent en proportion sensible. L'éther les dissout facilement, ainsi que le sulfure de carbone, la benzine, les pétroles. Les huiles sont neutres au papier de tournesol, sauf l'huile de baleine qui est acide.

L'air les rend acides en leur communiquant une saveur âcre et désagréable. L'action de l'oxygène est d'abord lente; elle fait perdre aux huiles leur couleur et une partie de leur fluidité; en même temps leur densité augmente.

Les moyens employés pour caractériser les différentes huiles sont, soit physiques, soit chimiques :

1° **Moyens physiques.** — Les plus usités sont basés sur la densité.

Les aréomètres proposés pour distinguer les huiles grasses prennent le nom d'*oléomètres*. L'alcoomètre de Gay-Lussac peut également servir pour ces déterminations. On prend l'eau pour unité; c'est l'acide oléique qui a la plus faible densité et l'huile de ricin la plus forte, toutes les autres huiles sont comprises entre ces deux limites extrêmes.

Oléomètre à froid de Lefebvre. — Il a la forme d'un aréomètre ordinaire, seulement le réservoir cylindrique est grand et la tige est très longue. Elle porte une échelle qui commence à 00, indiquant 9.000 (le premier et le dernier chiffre ont été supprimés à cause du manque de place) et se termine au degré 9400 marqué 40. En face de la densité sont inscrits les noms des huiles, avec une couleur se rapprochant de celle que prend chaque espèce sous l'influence de l'acide sulfurique (Heydenreich).

L'oléomètre a été gradué à + 15° ; les essais doivent donc être faits rigoureusement à cette température, car la densité des huiles varie avec cette dernière. Lorsqu'on opère à une température différente de + 15°, la différence dans la densité est de 0,001 en plus ou en moins pour 0°,5 au-dessous ou au-dessus de + 15°.

D'autres oléomètres ou densimètres ont été construits après celui de M. Lefebvre, mais le principe de l'emploi est toujours le même.

M. Pinchon a fait construire un aréomètre thermique, disposé de telle façon qu'il y a toujours concordance entre les degrés indiqués par l'aréomètre et celui que marque un thermomètre placé dans son intérieur; mais il faut pour chaque espèce d'huile un aréomètre spécial.

L'instrument se compose d'un grand aréomètre ayant une tige graduée longue, mince et plate, portant des graduations liées à celle du thermomètre. On y trouve inscrites les densités du liquide aux différentes températures. La tige se rattache à un gros flotteur qui se termine par une boule contenant du lest. Au-dessus de

celui-ci, dans l'intérieur du flotteur se trouve un petit thermomètre dont la tige recourbée s'applique contre la paroi interne du flotteur.

Pour faire l'essai, on plonge l'aréomètre dans l'huile. Au bout d'un quart d'heure à une demi-heure, le thermomètre a pris la température du liquide dans lequel il est plongé. En même temps l'aréomètre s'enfonce à un point déterminé; on fait alors les deux lectures, les chiffres obtenus doivent être concordants si l'huile est pure. Ainsi l'aréomètre marquant 12° par exemple, le thermomètre doit également marquer 12°; si l'un marque 12 et l'autre 14, l'huile ne peut pas être regardée comme pure. Chaque huile doit avoir son aréomètre spécialement gradué pour son usage, et qui ne peut servir que pour la constatation de la pureté de l'huile à l'intention de laquelle il a été construit.

Procédé oléométrique de M. Donny. — Ce procédé consiste à colorer l'huile à essayer d'un peu d'orcanette ou de coralline et à en porter avec précaution une goutte, au moyen d'un tube effilé, au milieu d'une certaine quantité d'huile type contenue dans une éprouvette à pied. Suivant que cette goutte reste stationnaire, s'élève ou descend, on en conclut que sa densité est égale, inférieure ou supérieure à celle de l'huile à laquelle on la compare.

La connaissance du poids spécifique d'une huile, pris par les moyens précédents ou encore par la méthode ordinaire du flacon, peut aider à en établir la nature; mais on doit toujours compléter ces indications, données par la densité, par les autres caractères physiques et surtout par les réactions chimiques, dont nous donnons plus loin la description.

Congélation. — Le point de congélation des huiles est variable avec leur nature. On peut donc en tenir compte dans la détermination des huiles, mais c'est un caractère qui manque en général de netteté. Souvent quelques amas cristallins se forment, d'autres fois la masse entière se prend. Ce sont les proportions relatives de graisse liquide et de graisses concrètes qui influent sur le dépôt de matières solides.

Chaleur dégagée au contact avec l'acide sulfurique. — M. Maumené, M. Fehling, ont remarqué que lorsqu'on mélange de l'huile avec de l'acide sulfurique, le liquide s'échauffe d'une façon différente, selon l'huile employée. On peut mettre à profit cette variation de température pour reconnaître dans une certaine mesure la pureté des huiles du commerce.

Les huiles siccatives s'échauffent bien plus que les huiles non siccatives.

Voici comment on opère : on note la température de l'huile et celle de l'acide, on pèse 50 grammes d'huile (Maumené) et on ajoute 10 centimètres cubes d'acide sulfurique à 66° Baumé, on les mêle en agitant vivement avec un thermomètre sensible et on observe l'élévation maxima de la température.

M. Fehling n'emploie que 15 grammes d'huile et la même proportion d'acide sulfurique.

2° **Moyens chimiques.** — Les moyens chimiques employés pour reconnaître les huiles sont nombreux; nous n'indiquerons que ceux qui nous paraissent avoir

la plus grande valeur et qui, par leur réunion, permettent de déterminer la nature des huiles et d'indiquer avec une précision suffisante les fraudes dont les différentes huiles grasses sont l'objet.

Procédés Poutet et Boudet. — En 1819, M. Poutet proposa, pour reconnaître la pureté des huiles d'olive, l'emploi d'une solution acide de mercure dans l'acide azotique.

Préparation du réactif. — On fait dissoudre 6 parties de mercure dans 7,5 parties d'acide azotique à 35° Baumé, on met le tout dans un flacon bien bouché que l'on agite. On ne doit se servir que du réactif récemment préparé.

Mode d'emploi. — On place l'huile dans dans un flacon avec 1/12 de son poids du réactif, on agite vivement le mélange pendant quelques instants, de dix à dix minutes, pendant deux heures. On porte ensuite le flacon dans un endroit frais (température d'environ 10°); sous l'influence du réactif, l'huile s'épaissit et se concrète dans un temps variable avec la nature de l'huile : on peut donc se servir de ce fait pour caractériser les huiles. L'huile d'olive est celle qui se concrète le plus rapidement; le temps nécessaire à la solidification est d'une heure quatre minutes; l'huile de chènevis demande pour acquérir la même consistance onze heures trente-six minutes : ce sont les deux extrêmes.

Vingt-quatre heures après l'emploi du réactif, toutes les huiles sont solidifiées; on observe alors l'aspect de la masse qui est soit grenue, soit unie, et la coloration. Toutes ces observations peuvent fournir des indications utiles.

M. Boudet a reconnu que le réactif Poutet agissait surtout par l'acide hypoazotique produit. Comme le réactif devait être récemment préparé pour donner de bons résultats, il a conseillé l'emploi d'un mélange d'acide hypoazotique et d'acide azotique dans la proportion de 1 d'acide hypoazotique pour 3 d'acide azotique à 35° Baumé (en poids). On évite ainsi les longueurs d'une nouvelle préparation avant chaque essai.

On agite 2 ou 3 parties du mélange avec 100 parties d'huile, et on opère comme précédemment pour l'essai et les observations.

Nous indiquerons dans le tableau général des réactions les résultats obtenus par le procédé Poutet ainsi modifié.

Acide azotique. — M. Diesel a marqué l'acide azotique comme réactif des huiles; cet acide en effet les colore diversement; voici comment il convient d'opérer : sur une palette en porcelaine, ou dans de petites capsules on dépose 10 à 20 gouttes de l'huile à essayer et on y ajoute 4 ou 5 gouttes d'acide nitrique à 35°. On agite avec une baguette et on observe, immédiatement après, les colorations produites.

Nous décrirons plus loin un autre mode d'emploi de l'acide azotique pour la production de réactions colorées.

Colorations par l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique colore différemment et donne des caractères très tranchés. C'est sur cette action que sont basés différents

procédés colorimétriques d'une valeur très grande au point de vue de la reconnaissance des huiles et de la constatation de leur pureté, procédés qui ne varient que par les proportions d'acide employé.

Procédé Heydenreich. — On place au moyen d'un agitateur ou d'un compte-gouttes 8 à 10 gouttes d'huile sur un verre de montre reposant sur du papier blanc; sur cette huile, on dépose une goutte d'acide sulfurique à 66° et on observe ce qui se produit au contact de deux liquides, puis on agite avec une baguette de verre et on observe de nouveau.

M. Persot indique 20 gouttes d'huile pour une d'acide et opère dans de petites capsules de porcelaine.

Nous avons reconnu que les meilleurs résultats nous ont été donnés par l'emploi de 30 gouttes d'huile pour 8 gouttes d'acide sulfurique. L'intensité de la réaction se manifeste aussitôt et atteint son maximum au bout de 6 ou 7 minutes; c'est à ce moment qu'il convient d'observer le résultat de la réaction.

Comme dans toutes ces réactions colorimétriques il faut opérer comparativement, le mieux est de faire l'opération sur une palette en porcelaine blanche, dans laquelle sont pratiqués des creux en forme de godet.

Méthode de M. Garola. — Sur une assiette on fait tomber 15 gouttes d'huile qui forment un cercle de la grandeur d'une pièce de deux francs. On dépose au centre, avec un agitateur, une goutte d'acide sulfurique monohydraté; on observe, jusqu'à ce que la coloration ne change plus (1). On mélange le tout et on observe encore (2); puis on ajoute 5 nouvelles gouttes d'acide, on mélange bien et on observe une troisième fois (3).

Ces trois observations, faites comparativement avec des huiles de nature connue, fournissent des indications utiles, surtout l'observation (3).

Dans l'observation (1), les faits les plus saillants sont la couleur de la place où tombe l'acide, la couleur que prend la zone qui l'entoure, et la présence ou l'absence d'une auréole colorée, floconneuse, entourant le tout. Dans la liste des caractères généraux, nous indiquerons ces réactions par les numéros (1), (2), (3).

Action des alcalis. — M. Fauré a indiqué l'ammoniaque pour reconnaître la pureté des huiles. Il examine la couleur produite, la consistance et l'aspect de la matière. On opère sur une partie d'ammoniaque pour 10 parties d'huile en poids.

M. Crace Calvert emploie la soude à l'ébullition. On mélange intimement 5 volumes d'huile et 1 volume de soude à 1,34 de densité, on chauffe à l'ébullition, puis on examine la coloration et la rapidité de la solidification. Cette réaction a une certaine valeur pour reconnaître la nature des huiles.

Pour terminer l'examen des réactions générales, il faut encore décrire les procédés Cailletet, Audoynaud et Levallois.

Procédé Cailletet. — M. Cailletet a indiqué plusieurs procédés de recherche des falsifications des huiles grasses. Nous indiquerons celui qui nous a paru donner les meilleurs résultats, avec les modifications que nous avons trouvées les plus avanta-

geuses. Il est basé sur la coloration que l'acide nitrique chargé d'acide nitreux donne aux huiles avec lesquelles on le mélange.

Préparation du réactif. — 5 grammes de mercure sont traités par 100 centimètres cubes d'acide azotique à 36° Baumé dans un flacon de verre, bouché à l'émeri et presque entièrement rempli. Le mercure se dissout peu à peu et la liqueur prend une belle teinte verte. Avant de s'en servir, on agite pour la rendre homogène.

Mode opératoire. — Dans un tube à essai d'environ 0m01 de diamètre sur lequel on a fait à l'encre une graduation approximative correspondant l'une à 4 centimètres cubes, l'autre à 7 centimètres cubes, on verse 4 centimètres cubes d'huile et on ajoute ensuite 3 centimètres cubes du réactif ; on bouche le tube avec un doigt par l'intermédiaire d'une lame de caoutchouc et l'on agite vivement pendant environ un demi-minute. Le tube est aussitôt plongé dans l'eau froide pour diminuer l'échauffement ; au bout de peu de temps, les deux liquides se séparent, l'huile vient surnager à la partie supérieure. On fait une première observation au bout d'une demi-heure environ et une seconde le lendemain.

La première observation coïncide avec la séparation des liquides. L'huile vient surnager avec des colorations diverses, celle de l'huile d'olive est d'un beau vert pur, celles des autres huiles de graines d'un vert sale, allant jusqu'au brun. La présence d'huiles donnant des teintes brunes, dans l'huile d'olive, se découvre ainsi par l'altération de la teinte vert pur dont nous avons parlé.

La deuxième observation s'effectue lorsque la masse huileuse s'est concrétée ; elle prend alors, suivant la nature de l'huile, ou suivant celle des mélanges, une coloration allant du blanc pur au jaune et au brun. Cette seconde observation doit servir à confirmer et à compléter la première.

Procédé à l'acide nitrique. — L'acide nitrique à 36° Baumé peut également être employé comme réactif des huiles ; le mode opératoire est absolument le même que pour le réactif de Cailletet. Pour certaines huiles, les différences sont encore plus sensibles. Suivant la nature des huiles la teinte devient gris très clair, ou gris plus plus ou moins foncé, ou même brune.

Procédés Audoynaud. — M. Audoynaud a donné deux procédés comparables aux précédents tant pour la sensibilité que pour le mode opératoire.

1° Dans un tube à essai de 0m15 de long et de 0m015 de diamètre, divisé en centimètres cubes, on met 2 centimètres cubes d'huile et 0gr1 de bichromate de potasse en poudre ; on agite afin de mélanger les deux corps, mais sans fermer le tube avec le doigt ; on ajoute 0cc3 d'acide sulfurique pur à 66° Baumé. On agite de nouveau et on abandonne au repos pendant quelques minutes. Puis on verse de l'alcool amylique jusqu'à la division 5, correspondant à un volume total de 5 centimètres cubes ; on mélange de nouveau et on laisse reposer quelques instants encore, puis on ajoute de l'eau jusqu'à la division 10 (volume total 10 centimètres cubes). La solution alcoolique se sépare, elle est un peu trouble et ne s'éclaircit que lentement.

Après 24 heures, elle est devenue limpide et les colorations sont alors apparentes et caractéristiques.

2° Pour opérer plus vite, M. Audoynaud a indiqué un second procédé qui donne des résultats un peu moins sensibles. On prend un tube à essai de 15 centimètres de long et de 15 millimètres de diamètre, divisé en centimètres cubes. On mesure 2 centimètres cubes d'huile et on ajoute 0gr1 de bichromate de potasse; on mélange par agitation et on verse de l'acide azoto-sulfurique de manière à obtenir un volume de 4 centimètres cubes; on agite de nouveau, la liqueur brunit; après un repos de une à deux minutes, on ajoute de l'éther à 65° de manière à compléter le volume à 5 centimètres cubes; une dernière agitation mélange le tout. La liqueur verdâtre tend alors par le repos à se diviser en deux couches; mais après quelques instants, une vive effervescence se manifeste, des vapeurs rutilantes se dégagent et l'huile vient à surnager. On ajoute de l'eau jusqu'à la division 10, l'huile tend à s'élever, on facilite son ascension en tournant le tube, on observe la couleur de l'huile.

Procédé de M. E.-J. Mills, modifié par M. Levallois. — En saponifiant les huiles, et mettant ensuite en liberté les acides gras qu'elles renferment, on constate qu'une partie de ceux-ci sont constitués par des corps appelés non saturés et qui sont susceptibles de se combiner à des corps simples tels que le brome. La quantité de brome qui se combine à ces corps constitue un mode de dosage des acides non saturés qui peut être utilement employé dans l'examen des huiles, puisque la proportion en est différente d'une huile à l'autre.

Voici comment il convient d'opérer :

5 grammes d'huile sont pesés dans un tube à essai de 15 centimètres de long et de 20 millimètres de diamètre, on ajoute 10 centimètres cubes d'une solution au cinquième de potasse dans l'alcool à 93°. Par l'agitation, l'huile se dissout; le tube est alors bouché imparfaitement et chauffé au bain-marie, à la température nécessaire pour obtenir une légère ébullition dans le tube. Au bout d'un quart d'heure, la saponification est terminée. Le volume du liquide est amené, avec de l'alcool, à 50 centimètres cubes. Après agitation, on prend 5 centimètres cubes de cette solution alcoolique que l'on additionne de 5 centimètres cubes d'alcool fort; le tout est placé dans un tube pouvant être fermé par un bouchon de verre, on acidifie avec l'acide chlorhydrique pour décomposer le savon et, à l'aide d'une burette graduée, on verse dans le tube une solution concentrée de brome dans l'eau. On agite fortement après chaque addition d'eau bromée qui se décolore en se combinant aux acides non saturés, et on s'arrête lorsque le liquide a pris une légère teinte jaune persistante. L'indice de la fin de l'opération est facile à saisir; le brome a en effet un pouvoir colorant très grand et il suffit qu'il y ait une goutte d'eau bromée en excès pour donner une coloration sensible à toute la masse. On fait d'ailleurs par un essai à blanc la correction relative à cet excès. Les quantités de brome employées peuvent donner des indications utiles dans les recherches sur la nature et la pureté des huiles.

Il y a d'autres réactions que nous n'indiquerons pas dans cet exposé des méthodes générales et qui sont spéciales à certaines huiles. Nous les décrirons en parlant des huiles qu'elles caractérisent.

§ 3. — HUILES COMESTIBLES

CARACTÈRES SPÉCIFIQUES DES DIVERSES HUILES ; RÉACTIONS QU'ELLES DONNENT PAR LES PROCÉDÉS CHIMIQUES.

1° HUILES NON SICCATIVES.

HUILE D'OLIVE.

A cause de ses qualités, elle est la plus estimée parmi les huiles grasses entrant dans l'alimentation de l'homme.

Voici quels sont ses caractères :

Caractères physiques.

Densité :

0,917 à 15° d'après Lefebvre. — D'après M. Levallois, 0,911 à 24°.
0,9176 à 15° d'après Schübler.
58,4 à 15°, en degrés de l'alcoomètre centésimal.

Cette densité varie entre des limites peu écartées et constitue un caractère qui n'est pas sans importance.

Action du froid :

A + 4°, l'huile d'olive pure se concrète et les grumeaux produits restent en suspension dans le liquide.

A — 6°, elle dépose 28 pour 100 de stéarine et 72 pour 100 d'oléine, c'est-à-dire qu'elle se concrète en totalité.

Dans la recherche de la falsification de l'huile d'olive, il est toujours utile d'observer les effets du froid sur l'huile.

Élévation de température produite par l'acide sulfurique :

Procédé Maumené	42°
— Fehling.	37°,7

Caractères chimiques.

Procédé Boudet. — En employant le réactif dans les proportions que nous avons indiquées dans la description des procédés, la solidification se fait en 1h,4m. M. Boudet a fait le même essai en employant 5gr,3 d'huile pour 1/33 du réactif;

dans ce cas la solidification avait lieu en 70 minutes. Dans les deux cas la couleur produite était blanc verdâtre.

Procédé Diesel. — Coloration verte devenant brune au bout de 12 heures.

Acide sulfurique :

Procédé Heydenreich. — Sans agitation : jaune faible.
Après — brun sale.

— Garola. { 1. Tache jaune vif; zone bleu verdâtre, pas d'auréole.
2. La masse devient verdâtre.

Action des alcalis :

Procédé Fauré. — Couleur jaunâtre, grumeaux épais et unis.
— Crace Calvert. — Couleur jaune clair.

Procédé Cailletet :

Au bout d'une demi-heure, coloration vert émeraude très pur, rarement nuancé d'un peu de jaune.

Au bout de 24 heures, la masse s'est solidifiée et a pris une couleur d'un blanc pur, à peine nuancé de jaune à la partie inférieure et à la partie supérieure.

Procédé à l'acide nitrique :

Au bout d'une demi-heure, coloration gris très clair, sans nuance jaune ou brune.

Au bout de 24 heures, masse d'un blanc pur.

Procédés Audoynaud :

1. Coloration jaune de l'huile, sans nuance tirant sur le rouge ou le brun.
2. — verte, très nette.

Procédé Levallois :

Quantité de brome absorbée par 1 gramme d'huile : $0^{gr},500$ à $0^{gr},544$.

Ces chiffres sont des extrêmes. La dernière valeur, 0,544, ne s'est présentée qu'une fois pour une huile dont les caractères s'éloignent en général un peu de ceux des autres huiles d'olive : c'est l'huile de Blanquetier. Généralement les variations sont beaucoup moins grandes : 0,512 à 0,522 pour les huiles des Alpes-Maritimes; celles du Var et de Vaucluse ont donné des chiffres inférieurs variant de 0,500 à 0,512.

HUILE DE SÉSAME.

Caractères physiques.

Densité :

D'après Lefebvre, 0,9235 à 15°. — D'après M. Levallois, 0,917 à 24°.

Action du froid :

A — 4° C., elle commence à perdre un peu de sa fluidité.

A — 5° C., elle se congèle en masse d'un blanc jaunâtre, translucide, mais exempte de tout dépôt grumeleux.

Élévation de température avec l'acide sulfurique, procédé Maumené, 68°.

Caractères chimiques.

Coloration par l'acide sulfurique :

Procédé Heydenreich. — Sans agiter : coloration rouge vif très belle et tout à fait caractéristique.

Après agitation : rouge noirâtre très foncé.

— Garola.
1. Tache centrale : jaune pâle d'abord, devenant ensuite violet; zone verdâtre; auréole vague formée de flocons violacés.
2. Gris verdâtre.
3. Brun verdâtre; reflet violet.

Action des alcalis. — Procédé Crace Calvert. — Coloration blanc jaune sale.

Procédé Cailletet :

Coloration brun rougeâtre (examen immédiat).

Le lendemain, solidification en masse d'un brun foncé.

Procédé à l'acide nitrique. — Coloration gris brunâtre.

Procédé Audoynaud :

1. Coloration rouge foncé. — 2. Coloration jaune foncé.

Procédé Levallois :

Quantité de brome absorbée par 1 gramme d'huile : $0^{gr},695$.

Tous les caractères colorimétriques de l'huile de sésame sont d'une très grande netteté et se produisent avec une intensité plus ou moins atténuée dans les mélanges avec d'autres huiles.

HUILE D'ARACHIDES.

Caractères physiques.

Densité :

0,9170 à 15°, d'après Lefebvre. — 0,912 à 24°, d'après M. Levallois.

0,9163 à 15°, d'après M. Schübler.

Action du froid. — A quelques degrés au-dessus de zéro, elle se prend en masse comme l'huile d'olive; elle est complètement solide à — 3°.

Caractères chimiques.

Coloration par l'acide sulfurique :

Procédé Heydenreich. — Avant agitation : jaune gris sale, mais sans nuance caractéristique qui permette à cette réaction d'indiquer sûrement la nature de l'huile.

— Garola. { 1. Tache gomme-gutte ; zone légèrement brunâtre.
2. Jaune avec points brunâtres.
3. Jaune rougeâtre.

Action des alcalis. — Procédé Crace Calvert. — Blanc épais.

Procédé Cailletet :

Coloration vert brunâtre (immédiatement).
Le lendemain, masse d'un blanc brunâtre.

Procédé à l'acide nitrique. — Coloration gris brun.

Procédé Audoynaud :

1. Coloration jaune rougeâtre. — 2. Coloration jaune foncé.

Procédé Levallois. — 1 gramme d'huile absorbe $0^{gr},530$ de brome.

Les caractères que nous venons d'exposer montrent que l'huile d'arachide a des propriétés physiques et chimiques qui ne s'éloignent pas notablement de celles de l'huile d'olive. La densité est à peu près la même, l'absorption du brome est également semblable pour les deux huiles. Les réactions colorimétriques, quoique différentes, ne sont pas très caractéristiques pour l'huile d'arachide et ces caractères si peu tranchés s'atténuent encore lorsque cette huile n'existe qu'en mélange. Si les caractères que nous venons d'énumérer permettent à la rigueur de reconnaître l'huile d'arachide quand elle est pure, ils deviennent insuffisants quand il s'agit d'en reconnaître la présence dans une autre huile telle que celle d'olive.

Il existe heureusement un autre caractère, tout à fait spécial à cette huile et qui tient à sa composition chimique. La saponification de l'huile d'arachide par la potasse produit un arachidate de potasse qui se distingue facilement des autres savons. L'acide arachidique ne se rencontre que dans l'huile dont il porte le nom et dénote ainsi avec certitude, par sa présence, l'existence de l'huile d'arachide, même lorsque celle-ci ne se trouve qu'en faible proportion dans un mélange.

Voici comment se fait cette constatation.

L'huile est saponifiée par de la potasse en présence de l'alcool et le savon formé est étendu d'alcool fort. On peut suivre la marche opératoire et employer les proportions que nous avons indiquées pour la préparation du savon destiné à subir l'action de l'eau bromée par le procédé Levallois. Lorsque le volume a été étendu à 50 centimètres cubes avec de l'alcool et qu'on attend du jour au lendemain, en laissant le liquide dans un endroit frais, on voit les parois du vase qui le contient se tapisser

de cristaux grenus qui ne se produisent jamais dans la solution alcoolique d'autres savons d'huiles. Le formation de ces cristaux d'arächidate de potasse, peu solubles dans l'alcool, et l'aspect qu'ils donnent à la masse, sont des indices sûrs de la présence de l'huile d'arachide. Ce n'est pas seulement avec l'huile pure qu'on obtient ces cristaux. La présence d'autres huiles n'en empêche pas la formation. Ainsi en opérant avec de l'huile d'olive, qui ne contient que 5 pour 100 d'huile d'arachide, on obtient encore très nettement ces cristaux qui ne se produisent avec aucune des autres huiles comestibles.

Il y a donc là un caractère spécifique qui accuse avec netteté l'existence de l'huile d'arachide.

HUILE DE CAMELINE.

Caractères physiques

Densité :

0,9282 à 15°, d'après Lefebvre. — 0,920 à 24°, d'après M. Levallois.
0,9252 à 15°, d'après Schübler.
54,75 à 15°, degré de l'alcoomètre centésimal correspondant.

Action du froid. — Reste liquide et limpide à basse température ; il faut descendre jusqu'à — 18° pour obtenir le point de congélation.

Caractères chimiques.

Procédé Boudet. — Coloration jaune.

Coloration par l'acide sulfurique :

Procédé Heydenreich. — Sans agitation : jaune passant à l'orangé vif assez net.
Après — gris jaunâtre.

Action des alcalis :

Procédé Fauré. — Consistance peu épaisse, aspect grenu, coloration jaune.

Procédé Levallois. — 1 gramme d'huile absorbe 0gr,817 de brome.

La densité, les réactions colorimétriques, la quantité de brome absorbée, sont des caractères qui distinguent cette huile des autres et permettent d'en reconnaître la présence dans un mélange.

HUILE DE FAINE.

Caractères physiques.

Densité :

0,9207 à 15°, d'après Lefebvre. — 0,9225 à 15°, d'après Schübler.
Degré de l'alcoomètre centésimal : 56 à 15°.

Action du froid :

Point de congélation : — 17°,5. Aspect : masse blanc jaunâtre.

Élévation de température produite par l'acide sulfurique. — Procédé Maumené : 65°.

Caractères chimiques.

Procédé Boudet. — Coloration rose.

Action des alcalis. — Procédé Crace Calvert. — Coloration rouge foncé.

Cette huile est peu employée, soit en nature, soit en mélange. Elle est cependant propre aux usages domestiques (alimentation, éclairage), elle a surtout une qualité précieuse pour une huile, parce qu'elle est rare, elle se conserve longtemps sans altération et s'améliore même en vieillissant.

HUILE DE COTON.

L'huile de coton est une des plus importantes à étudier, non seulement à cause de l'usage qu'on en fait en nature, mais aussi et surtout à cause du rôle qu'elle joue dans la falsification des huiles d'olive.

Caractères physiques.

Densité :

D'après Schübler, 0,9306 à 15°. — D'après M. Levallois, 0,9165 à 24°.

Caractères chimiques.

Coloration par l'acide sulfurique (30 gouttes d'huile pour 8 d'acide) :

Observation au bout de 6 à 7 minutes : jaune rougeâtre, teinte très accentuée.

Procédé Garola.
1. Jaune clair, puis très foncé ; zone incolore ; abondants flocons formant une auréole qui couvre bientôt tout.
2. Brun verdâtre.
3. Brun noir.

Procédé Cailletet. — Coloration jaune brunâtre ; le lendemain, masse brunâtre ; réaction très nette.

Procédé à l'acide nitrique. — Gris brunâtre.

Procédé Audoynaud. — 1. Rouge foncé. — 2. Jaune foncé.

Procédé Levallois. — 1 gramme d'huile absorbe $0^{gr},645$ de brome.

HUILE DE COLZA.

Caractères physiques.

Densité :

0,9136 à 15°, d'après Schübler. — 0,910 à 24°, d'après M. Levallois.
0,9167 à 15° (colza d'été), d'après Lefebvre.
0,915 à 15° (colza d'hiver), —
60,20 à 15°, degré de l'alcoomètre centésimal correspondant.

Congélation. — A — 6°,25, elle se congèle en petites aiguilles qui se réunissent en étoiles.

Élévation de température par l'acide sulfurique. — 58° d'après M. Maumené.

Caractères chimiques.

Procédé Boudet. — Coloration jaune pâle ; solidification en 5h,54m.

Coloration par l'acide sulfurique :

Procédé Heydenreich. — Auréole bleu verdâtre avec quelques stries brun jaunâtre au centre (sans agitation).
Après agitation : coloration bleu verdâtre.

— Garola. { 1. Tache jaune orangé ; zone brune ; auréole jaune gris.
2. Gris brun foncé.
3. Jaune brun.

Action des alcalis :

Procédé Fauré. — Coloration blanche, masse épaisse et grenue.
— Crace Calvert. — Coloration blanc jaune sale.

Procédé Cailletet :

Observation immédiate : coloration bistre passant au minium.
Le lendemain : masse solidifiée blanc bleuâtre.

Procédé Levallois. — 1 gramme d'huile absorbe 0gr,640 de brome.

L'huile de colza entre rarement dans l'alimentation ; il n'est pas commun de la rencontrer en mélange avec d'autres huiles comestibles. Elle sert plus fréquemment comme huile d'éclairage ou d'industrie. L'huile de colza, comme toutes les huiles de crucifères, contient du soufre. La présence de cet élément est un indice précieux qui peut servir à reconnaître ces huiles, même en mélange. Nous décrirons aux caractères spéciaux le mode opératoire pour arriver à cette constatation.

2° HUILES SICCATIVES.

HUILE D'ŒILLETTE

Caractères physiques.

Densité :

0,9243 à 15°, d'après Schübler. — 0,9205 à 24°, d'après M. Levallois
0,9253 à 15°, d'après Lefebvre.
55,25 à 15°, degré de l'alcoomètre centésimal.

Congélation. — La solidification se produit à — 18° ; l'huile concrétée conserve cet état jusqu'à — 2°.

Élévation de température par l'acide sulfurique. — 74°,5 d'après Maumené.

Caractères chimiques.

Procédé Boudet. — Coloration jaune clair.

Coloration par l'acide sulfurique :

Procédé Heydenreich.	A froid. . .	Sans agiter : tache jaune.
		Après agitation : coloration olive brunâtre.
	A une faible température.	Sans agiter : tache verdâtre.
		Après agitation : coloration vert faible.
Procédé Garola	1. Tache jaune clair et jaune brun ; zone jaune sale ; auréole jaune brun.	
	2. Brun foncé.	
	3. Brun rouge foncé.	

Action des alcalis :

Procédé Fauré. — Coloration jaune pâle, consistance peu épaisse, aspect très grenu.

Procédé Crace Calvert. — Coloration blanc jaune sale.

Procédé Cailletet :

Observation immédiate : coloration jaune rouge.
Le lendemain : masse jaune brun.

Procédé Levallois. — 1 gramme d'huile absorbe 0gr,835 de brome.

L'huile d'œillette est fréquemment employée en mélange avec l'huile d'olive, dans un but frauduleux ; la siccativité est un caractère qui permet de la distinguer

des huiles précédentes. En effet, exposée à l'air, sous une faible couche elle s'épaissit et prend des propriétés nouvelles. Même lorsqu'elle est en mélange avec d'autres huiles elle subit à l'air cette transformation.

HUILE DE NOIX

Caractères physiques.

Densité :

0,9260 à 15°, d'après Schübler. — 0,9285 à 12°, d'après de Saussure.
44,40 à 15°, degré de l'alcoomètre centésimal.

Action du froid :

A — 15°, elle s'épaissit.
A — 27°,5, elle se prend en une masse blanche.

Élévation de température par l'acide sulfurique. — 101° d'après M. Maumené.

Caractères chimiques.

Procédé Boudet. — Couleur jaune clair.

Coloration par l'acide sulfurique :

Procédé Heydenreich.	Huile fraîche.	Sans agiter : jaune brun.
		Après agitation : caillots brun foncé.
	Huile d'un an.	Sans agiter : jaune légèrement orangé.
		Après agitation : brun sale peu foncé.
Procédé Garola	1. Tache jaune clair; zone gris brunâtre; auréole radiée sur la zone.	
	2. Brunâtre.	
	3. Jaune brun.	

Action des alcalis :

Procédé Fauré. — Coloration blanc gris, consistance épaisse, aspect grenu.
— Crace Calvert. — Coloration blanc jaune sale.

Procédé Cailletet :

Observation immédiate : coloration rouge foncé.
Après 24 heures : masse rouge foncé.

L'huile de noix récemment extraite est fluide, presque incolore, mais elle perd vite ces deux caractères; sous l'influence de l'air elle tend à devenir visqueuse et d'un jaune plus foncé; elle a une odeur très caractéristique qui augmente avec l'âge. Elle est presque aussi siccative que l'huile de lin, ce qui la fait employer dans

la peinture fine; cette siccativité augmente avec l'âge et elle arrive à être supérieure à celle de l'huile de lin.

L'huile de noix n'est pas très répandue dans le commerce; elle est généralement consommée sur les lieux de production. Il est rare qu'elle entre dans le mélange d'autres huiles.

HUILE DE RICIN.

Caractères physiques.

Densité :

0,9611 à 15°, d'après Schübler. — 0,9699 à 12°, d'après de Saussure.
43,75 à 15°, degré de l'alcoomètre centésimal.

Action du froid. — A —18°, elle se prend en une masse jaune, transparente.

Élévation de température par l'acide sulfurique. — 47° d'après M. Maumené.

Caractères chimiques.

Procédé Boudet :

Coloration jaune. Temps nécessaire à la solidification : $10^h,16^m$.
Pour le ricin indigène : $9^h,45$.

Coloration par l'acide sulfurique :

Procédé Heydenreich. — Tache très légère, jaune (sans agiter).
Après agitation : presque incolore.

Action des alcalis :

Procédé Fauré. — Couleur blanc de lait, consistance peu épaisse, grumeaux très unis.
— Crace Calvert. — Coloration blanche.

L'huile de ricin s'éloigne, par son emploi et ses propriétés, des huiles que nous avons décrites jusqu'à présent; ce n'est pas à proprement parler une huile comestible; on ne l'emploie qu'en médecine et non pas dans les préparations ordinaires de la cuisine. — Si sa production était plus grande, on pourrait l'employer avantageusement pour l'éclairage; son pouvoir éclairant est assez grand, mais on ne l'emploie à cet usage qu'en Amérique, un des pays de production. En Europe, on utilise surtout sa vertu purgative, sa consistance et sa viscosité pour faciliter, dans certaines préparations médicales, la division du mercure.

HUILE DE CROTON.

Caractères physiques.

Densité. — 0,9306 à 15°, d'après Lefebvre.

Coloration par l'acide sulfurique. — Procédé Heydenreich. — Coloration jaune avec des stries brunes au centre.

L'huile de croton est jaune pâle, elle a la consistance de l'huile de noix légèrement altérée; son odeur rappelle celle de la résine, sa saveur est âcre et provoque une forte irritation dans le gosier, elle est caustique et très active. Avec l'alcool froid on peut la séparer en deux huiles : la partie caustique se dissout (deux tiers environ de l'huile totale) et il reste une huile grasse et fade qui forme à peu près le tiers de l'huile commerciale. L'huile de croton s'emploie seule en médecine, mais en très petites quantités à cause de ses propriétés énergiques : quelquefois elle est mélangée à d'autres huiles végétales pour frauder l'huile de ricin.

HUILE DE FOIE DE MORUE.

Caractères physiques.

Densite :

0,9270 à 15°, d'après Lefebvre. — 0,923 à 17°,5, d'après M. Th. Chateau.

Élévation de température par l'acide sulfurique. — 103° d'après M. Maumené.

Caractères chimiques.

Procédé Boudet. — Coloration orange.

Coloration par l'acide sulfurique. — Procédé Heydenreich. — Coloration rouge foncé qui se maintient après l'agitation.

Action des alcalis :

Procédé Fauré. — Coloration jaune foncé, consistance épaisse, aspect grenu.
— Crace Calvert. — Coloration rouge foncé.

Cette huile, ainsi que la suivante, n'est pas à proprement parler une huile comestible, cependant elle entre dans la médecine et, à ce titre, est consommée par l'homme. Dans les régions polaires les huiles de poisson constituent pour les indigènes un aliment carboné de première nécessité.

Ces huiles ont un goût très prononcé qui ne permet pas de les substituer à des

huiles de graines ou d'olives, ou de les introduire dans ces dernières dans un but frauduleux.

HUILE DE FOIE DE RAIE.

Caractères physiques.

Densité. — 0,9270 d'après Lefebvre.

Élévation de température par l'acide sulfurique. — 102° d'après Maumené.

Caractères chimiques.

Coloration par l'acide sulfurique. 1 gr. d'huile, 1 goutte d'acide. (Th. Chateau.)

Coloration rouge clair. Après un quart d'heure de contact, agiter : coloration violet foncé.

D'après Guibourt : 6 gouttes d'huile, 2 gouttes d'acide. Agiter : couleur brun foncé devenant noir jaunâtre.

§ 4. — HUILES D'ÉCLAIRAGE OU D'INDUSTRIE

1° HUILES NON SICCATIVES.

HUILE D'OLIVE.

Les huiles d'olive pour l'éclairage ou l'industrie sont les huiles d'olive lampantes et de récence. — Les caractères physiques et chimiques de ces huiles s'éloignent peu de ceux de l'huile d'olive fine ; mais l'odeur, le goût, la limpidité, les propriétés organoleptiques en général, sont sensiblement différentes ; — quelques auteurs ont cependant indiqué des réactions qui permettent de les caractériser : tandis que le procédé Heydenreich donne avec l'huile d'olive pure comestible, avant l'agitation, une coloration jaune faible, et après l'agitation une coloration brun sale ; l'huile d'olive impure donne avant l'agitation une tache plus foncée, et après une coloration gris verdâtre. — Le procédé de M. Cailletet donne avec les huiles d'olive, quelle que soit leur qualité, les mêmes réactions. Il faudra surtout se baser, dans l'étude des huiles d'olive, sur les propriétés organoleptiques qui permettent facilement de les distinguer.

Les huiles d'olives non comestibles comprennent :

Les huiles lampantes provenant des résidus de fabrication ou des mélanges de

vieilles huiles rances ; elles servent à l'éclairage, à la fabrication des savons et au graissage des pièces délicates des machines ;

Les huiles de récence, qui ont une couleur verte et une odeur très accentuée ; elles sont pâteuses et se solidifient rapidement par un faible abaissement de température. On les obtient en extrayant, par le lavage et la pression, les dernières portions de l'huile qui restent dans les tourteaux après les premières pressions. — On ne les emploie que dans la fabrication des savons, on les ajoute aux autres huiles de graines, auxquelles elles donnent de la *fermeté*. Les savons obtenus par ces mélanges sont solides, ils résistent à une température élevée. Il faut citer une propriété curieuse qu'elles possèdent et qui s'ajoute aux caractères que nous avons déjà indiqués pour permettre de les distinguer des autres huiles d'olive : c'est la siccativité qui n'existe pas dans les autres huiles d'olive.

Les huiles d'olive qu'on désigne sous le nom d'huiles à fabrique sont composées de toutes les huiles qui ne sont pas comestibles ; on les emploie seules ou en mélange.

HUILE D'AMANDES DOUCES ET AMÈRES.

Caractères physiques.

Densité :

0,9180 à 15°, d'après Schübler et Lefebvre.
58,25 à 15°, degré de l'alcoomètre centésimal.

Action du froid. — Cette huile devient trouble et blanchâtre à — 20° ; elle se solidifie à — 25°.

Élévation de température par l'acide sulfurique :

53°, 5 d'après M. Maumené. — 40°, 3 d'après Fehling.

Caractères chimiques.

Procédé Boudet. — Coloration vert pâle, solidification en 2h, 48m.

Coloration par l'acide sulfurique :

Procédé Heydenreich. — Sans agiter : coloration jaune serin avec des points orangé.
Après agitation : coloration vert sale

— Garola.
1. Tache jaune clair ; zone brun clair ; pas d'auréole.
2. Gris brunâtre.
3. Jaune rougeâtre.

Action des alcalis :

Procédé Fauré. — Couleur blanche, consistance épaisse, masse unie.

L'huile d'amandes est le plus souvent fabriquée avec des amandes amères,

qui sont d'un prix plus bas que les amandes douces. — De plus les parfumeurs en utilisent le tourteau pour faire leur pâte d'amandes. — On emploie l'huile en parfumerie; elle entre également dans la composition de plusieurs médicaments et est appliquée comme adoucissant soit à l'intérieur, soit à l'extérieur. — L'huile d'amandes provenant d'amandes amères développe quelquefois, sous l'influence de l'humidité, une odeur d'acide prussique; elle est dans ce cas rejetée par la médecine, l'huile provenant d'amandes douces n'a pas ce défaut, mais rancit très vite.

HUILE DE NOISETTES.

Caractères physiques.

Densité. — 0,9242 à 15°, d'après Schübler.
55,25 à 15°, degré de l'alcoomètre centésimal.

Congélation. — Point de solidification : — 10°.

Caractères chimiques.

Procédé Boudet. — Coloration vert pâle, solidification en $2^h,52^m$.

Action des alcalis. — Procédé Fauré. — Coloration blanche, masse épaisse

L'huile de noisettes a beaucoup de caractères communs avec l'huile d'amandes douces avec laquelle on la mélange souvent; elle est limpide, jaune clair, d'une saveur douce; elle rancit très vite seule; on ne l'emploie guère qu'en parfumerie.

Pour les huiles de colza, cameline, faînes, coton et noix, les caractères des huiles d'éclairage et d'industrie sont peu différents de ce qu'ils sont pour les huiles comestibles correspondantes.

Le goût, l'odeur en sont seuls différents et accusent une qualité inférieure.

HUILES DE MOUTARDE.

Caractères physiques.

Densité :

0,9142 à 15°, d'après M. Chateau (moutarde jaune).
0,9170 à 15°, d'après Schübler (moutarde noire).
58,67 à 15°, degré de l'alcoomètre centésimal.

Action du froid :

L'huile de moutarde noire se congèle un peu au-dessous de 0°.
— — blanche ne se solidifie pas à cette température.

Caractères chimiques.

Procédé Boudet. — Coloration jaune foncé, solidification en 4h,20.

Coloration par l'acide sulfurique :

Procédé Heydenreich. — Sans agitation : coloration bleu verdâtre qui se maintient après l'agitation.

Action des alcalis. — Procédé Fauré. — Coloration jaune, masse épaisse.

Ces huiles sont peu employées, on les remplace de préférence par les autres huiles de crucifères qui ont les mêmes propriétés; on en produit peu du reste, car la graine de moutarde et la farine qui résulte de sa mouture ont de nombreuses applications directes en médecine.

2° HUILES SICCATIVES.

HUILE DE LIN.

Caractères physiques.

Densité. — 0,9347 à 15°, d'après Schübler.
0,9350 à 15°, d'après Lefebvre.
0,9395 à 12°, d'après de Saussure.
0,928 à 24°, d'après M. Levallois.
50 à 15°, degré de l'alcoomètre centésimal.

Action du froid :

A — 20°, elle prend une couleur plus pâle sans se congeler.
A — 27°, elle se solidifie en une masse jaune.
Suivant Gusserow, en la maintenant pendant quelques jours à — 16°, elle se solidifie.

Élévation de température par l'acide sulfurique :

133° d'après M. Maumené. — 74° d'après Fehling.

Caractères chimiques.

Procédé Boudet. — Coloration rose pâle.

Coloration par l'acide sulfurique :

Procédé Heydenreich. — Sans agiter : coloration rouge brun.
Après agitation : caillot brun sur fond vert.

Avec 5 ou 6 gouttes d'acide en plus, l'huile se prend par l'agitation en une masse résineuse noire consistante.

Procédé Garola. { 1. Tache rouge brun. 2. Brun noir. 3. Masse poisseuse noire.

Action des alcalis :

Procédé Fauré. — Coloration jaune foncé; masse épaisse, unie.
— Crace Calvert. — Coloration jaune fluide.

Procédé Levallois. — 1 gramme d'huile absorbe 1 gramme de brome.

L'huile de lin a une siccativité très grande; on augmente encore cette propriété en la faisant bouillir avec de la litharge ou du bioxyde de manganèse, on lui donne alors le nom d'huile de lin cuite. Elle est très employée en peinture, mélangée avec des couleurs fines ou formant des vernis. — En exposant l'huile de lin à une forte température, on a une matière gluante épaisse, à laquelle on communique l'élasticité et les principales propriétés du caoutchouc par une ébullition prolongée avec de l'eau acidulée par de l'acide azotique. — Ce caoutchouc d'huile sert à la fabrication de bougies ou de sondes employées en chirurgie.

HUILE DE CHÈNEVIS.

Caractères physiques.

Densité. — 0,9276, d'après Schübler.
0,9270, d'après Lefebvre.
0,9252, d'après Th. Chateau.
53,67, degré de l'alcoomètre centésimal.

Action du froid. — L'huile s'épaissit à — 15°, se concrète à — 27°,5.

Élévation de température par l'acide sulfurique. — 98° d'après Maumené.

L'huile de chènevis a une siccativité presque égale à celle de l'huile de lin. On l'utilise surtout dans l'éclairage et la fabrication des savons mous et des savons verts.

Dans ce cas on diminue sa siccativité en y ajoutant un huitième de son poids de beurre.

Elle a une couleur jaune verdâtre qui devient jaune avec le temps; son odeur est désagréable, sa saveur fade.

Son commerce est peu important si on le compare à celui des autres huiles de

graines; les graines de chanvre sont cependant très riches en huiles et son extraction est le meilleur moyen de les utiliser.

Caractères chimiques.

Procédé Boudet. — Coloration jaune, solidification en $11^h,36^m$.

Coloration par l'acide sulfurique :

Procédé Heydenreich. — Sans agitation : grumeaux bruns sur fond jaune.
Après agitation : brun verdâtre.

— Garola.
1. Tache brun rougeâtre; zone vert pomme; sorte de réseau couvrant la zone.
2. Brunâtre.
3. Jaune brun.

Action des alcalis :

Procédé Fauré. — Coloration jaune; masse épaisse, grenue.
— Crace Calvert. — Jaune brunâtre épais.

HUILE DE MADI

Caractères physiques.

Densité. — Huile brute, 0,935 / — épurée, 0,9286 } à 15°, d'après Th. Chateau.

Action du froid. — Solidification à — 25°,5, d'après Riegel.
— entre — 10° et — 11°, d'après Winckler.

Caractères chimiques.

L'huile absorbe les vapeurs nitreuses en se colorant en rouge, mais sans se concréter (Th. Chateau).

Coloration par l'acide sulfurique :

Procédé Heydenreich. — Sans agitation : coloration rouge brun faible audessous d'une légère couche grisâtre.
Après agitation : coloration vert olive.

L'huile de madi a une couleur jaune foncé, sa saveur est peu sensible. Elle brûle avec une flamme très éclairante, on l'emploie avec avantage dans l'éclairage, parce qu'elle a la propriété de ne pas charbonner les mèches.

3° HUILES ANIMALES.

HUILE DE PIED DE BŒUF

Caractères physiques.

Densité. — 0,9160 à 15°, d'après Lefebvre.

Action du froid. — Elle ne se concrète que par un très grand froid

Caractères chimiques.

Coloration par l'acide sulfurique :

Procédé Heydenreich. — Sans agitation : coloration jaune paille.
Avec — — brun sale.

— Garola.
1. Tache jaune d'œuf; zone rose; auréole nuageuse.
2. Rose brun clair.
3. Jaune brun.

Action des alcalis. — Procédé Crace Calvert. — Coloration blanc jaune sale.

Procédé Cailletet :

1re observation (immédiatement) : coloration vert-de-gris.
2e — (le lendemain) : masse solidifiée blanc bleuâtre.

L'huile de pied de bœuf est la plus précieuse des huiles animales ; quand elle est bien préparée, elle est jaune paille ou à peine verdâtre, sa saveur est agréable, elle se conserve longtemps sans rancir. On l'emploie au graissage des rouages d'horloges, pour humecter les pierres à repasser et à polir les métaux. Elle sert aussi à l'éclairage et quelquefois en cuisine.

HUILE DE BALEINE

Caractères physiques.

Densité. — 0,9231 à 15°, d'après Schübler.
0,927 à 20°, d'après Chateau.
55,80 à 15°, degré de l'alcoomètre centésimal.

Action du froid. — A une température voisine de 0° l'huile dépose de la matière grasse solide et devient visqueuse.

Caractères chimiques.

Procédé Boudet. — Coloration jaune; se solidifie en $5^h 18^m$.

Coloration par l'acide sulfurique :

Procédé Heydenreich. — Grumeaux rougeâtres sur fond brun (sans agitation).
Après agitation : coloration lie de vin.

Action des alcalis :

Procédé Fauré. — Coloration jaune; masse épaisse, unie.
— Crace Calvert. — Coloration rouge foncé.

L'huile de baleine est peu usitée à l'état isolé; elle sert surtout en mélange avec les autres huiles grasses employées dans l'éclairage ou l'industrie; on l'a cependant employée seule à la fabrication des savons mous et dans la préparation des cuirs.

HUILE DE PALME.

Cette huile est liquide dans les pays chauds (Afrique, Amérique du Sud), où on la produit et là, elle sert à tous les usages domestiques ou industriels. Son importation est devenue considérable depuis quelques années; on l'emploie avantageusement à la fabrication des savons durs. — Depuis peu on est parvenu à en extraire des acides gras propres à faire des bougies de luxe.

L'huile de palme, telle qu'elle se trouve dans le commerce, est solide, jaune orangé, de la consistance du beurre, elle a un goût agréable et l'odeur de l'iris ou de la violette.

Caractères physiques. — Elle fond entre 27° et 36° selon qu'elle est anciennement ou récemment préparée.

Elle se dissout à froid dans l'alcool et dans l'éther.

Caractères chimiques. — Elle se saponifie bien par les alcalis et donne un savon jaune parfumé.

L'acide sulfurique (procédé Heydenreich) la colore en vert bleuâtre foncé, après agitation la couleur s'éclaircit et devient grise.

Ces caractères suffisent pour différencier l'huile de palme des autres huiles grasses. — On ne peut pas confondre une huile solide à + 25° avec d'autres qui ne le deviennent que vers 0°.

§ 5. — RECHERCHES DES FALSIFICATIONS DES HUILES.

Les huiles sont très souvent falsifiées ou pour mieux dire fraudées. — On mélange en effet le plus fréquemment, à une huile d'un prix élevé, une huile d'une qualité inférieure et par conséquent d'un prix plus bas; quelquefois aussi, la fraude

consiste à ajouter à l'huile des graisses, des cires ou des résines. Depuis quelques années, l'abondance des huiles minérales, la facilité avec laquelle elles se mêlent aux huiles végétales, les ont fait employer pour falsifier ces dernières. Les fraudes dont sont l'objet les principales huiles comestibles ou industrielles sont donc nombreuses; elles ont jeté un grand trouble dans le commerce de ces denrées et porté de graves préjudices aux producteurs. L'huile d'olive dont la consommation est si grande et dont le prix est élevé, a été celle sur laquelle la fraude s'est exercée sur la plus grande échelle. Nous insisterons donc plus sur cette huile que sur les autres.

L'examen des huiles peut se faire à plusieurs points de vue :

1° Étant donnée une huile quelconque déterminer sa nature, c'est-à-dire rechercher si l'huile devant laquelle on se trouve est de l'huile d'olive, ou de l'huile d'œillette, etc.

2° Étant donnée une huile indiquée comme d'origine déterminée, constater si cette huile correspond bien à l'indication de la provenance. C'est le cas le plus facile à étudier.

3° Une huile étant donnée avec son nom d'origine et devant être par suite regardée comme pure de tout mélange avec d'autres huiles, rechercher si elle est en effet dans ces conditions de pureté. Si une huile est dite huile d'olive, huile d'œillette, etc., cette désignation équivaut à celle d'huile d'olive exempte de mélange, huile d'œillette exempte de mélange. Du moment que la présence d'une huile étrangère y est constatée, elle ment à sa désignation et par suite doit être regardée comme fraudée, le mélange ne pouvant s'effectuer qu'intentionnellement.

4° Un pareil mélange étant constaté, déterminer quelle est la nature de la falsification, c'est-à-dire quelle est l'espèce d'huile qui entre dans le mélange. Ainsi, une huile d'olive étant convaincue d'addition, rechercher si l'addition consiste en huile de coton, en huile de sésame, etc.

5° Enfin, fixer la proportion de la falsification, en indiquant quelle est la quantité d'huile étrangère qui se trouve mélangée à l'huile incriminée. Une huile d'olive étant convaincue de falsification avec de l'huile de coton, dire s'il entre dans ce mélange 10 pour 100, 20 pour 100, 30 pour 100 de cette huile étrangère.

Dans le premier cas, il faut passer en revue les propriétés physiques et chimiques des diverses huiles. On s'arrêtera à celle dont l'ensemble des caractères correspond à l'huile examinée; ordinairement un examen sommaire suffit pour éliminer un grand nombre d'huiles et l'hésitation n'existe plus qu'entre un petit nombre d'espèces; on vérifie alors comparativement, avec plus de précautions, les caractères spécifiques de chacune d'elles.

Cette recherche n'offre pas de grandes difficultés.

Dans le deuxième cas, il suffit de passer en revue les propriétés physiques et les réactions chimiques de l'huile désignée. Si la concordance existe entre celles qui sont indiquées et celles qu'on observe, on a la certitude que la nature de l'huile est conforme à la déclaration. Mais si cette concordance n'a pas lieu, on rentre dans le cas précédent ou dans les cas suivants.

Le troisième cas nécessite un examen approfondi des caractères spécifiques, qui se trouvent atténués ou modifiés par l'addition d'huiles étrangères. Lorsque la proportion des huiles ajoutées est faible, il peut arriver que les caractères ne soient que faiblement changés et que par suite cette addition passe inaperçue ou tout au moins ne soit pas suffisamment démontrée. Mais dans le cas de mélange en plus forte quantité, l'altération des caractères spécifiques permet de dire à coup sûr que l'huile est impure.

Dans le quatrième cas, qui est le plus fréquent dans l'application, il faut passer en revue les différentes propriétés des huiles qu'on soupçonne être entrées dans le mélange; ces propriétés se retrouvent dans ce mélange, mais atténuées d'autant plus qu'elles sont en plus petite proportion. Il convient alors, comme d'ailleurs chaque fois qu'on s'occupe de recherches sur les huiles, d'opérer comparativement avec des huiles authentiques employées isolément ou en mélanges connus.

On aura ainsi des points de repère précieux, qui permettront de s'assurer de la réalité de la falsification et de la nature de l'huile qui a servi à cet effet.

Lorsque, enfin, on veut déterminer la proportion dans laquelle une huile étrangère se trouve mélangée à l'huile examinée, il est nécessaire de procéder par comparaison avec des types connus, qu'on aura préparés avec des huiles authentiques. Les caractères physiques tels que la densité, auront une assez grande valeur; les réactions colorimétriques comparées à celles des types préparés, seront également d'un grand secours. Mais la constatation de la quantité exacte d'huile ajoutée est difficile, sinon impossible; on ne pourra avoir qu'une approximation et dans bien des cas, il faut se contenter d'une approximation supérieure à 10 pour 100, c'est-à-dire que si la proportion réelle se trouve être 30 pour 100 d'huile ajoutée, le chimiste pourra hésiter entre 20 et 40 pour 100. Il faut apporter un soin très minutieux à cette recherche et se garder d'affirmer des chiffres trop absolus.

§ 6. — CARACTÈRES PARTICULIERS DES HUILES.

Après avoir indiqué les propriétés physiques des diverses huiles et les réactions générales qu'il convient de leur appliquer, nous passerons en revue les caractères particuliers qui s'appliquent aux unes à l'exclusion de toutes les autres, en nous plaçant spécialement au point de vue de la recherche des huiles existant à l'état de mélanges avec d'autres huiles connues.

Nous allons indiquer ces caractères dans l'ordre suivant :

I. — Huiles comestibles. { 1° végétales, 2° animales.

II. — Huiles non comestibles. { 1° végétales, 2° animales.

III. — Résines, cires. — Huiles minérales.

§ 7. — HUILES COMESTIBLES.

1° HUILES VÉGÉTALES.

HUILE DE SÉSAME.

L'huile de sésame est fréquemment employée à frauder l'huile d'olive, on l'emploie également dans la falsification des huiles d'amandes douces, d'œillette, d'arachide. — L'huile de sésame est une des plus faciles à distinguer :

1° L'action de l'acide sulfurique est très sensible, la coloration rouge brun foncé que donne ce réactif avec cette huile, même lorsqu'il n'y en a qu'une petite quantité dans un mélange, la distingue des autres huiles.

2° *Procédé Baudouin.* — L'huile de sésame a en outre une propriété caractéristique, dont on peut tirer parti et qui se retrouve également en présence d'autres huiles, c'est de communiquer une belle coloration rose à l'acide chlorhydrique mélangé de sucre qu'on met en contact avec elle. — Voici comment il convient d'opérer :

On met dans un petit verre à pied environ 5 centimètres cubes d'huile à essayer et on y ajoute la moitié de son volume d'acide chlorhydrique dans lequel on a fait dissoudre 6 pour 100 de sucre. La préparation de ce réactif doit se faire au moment où l'on veut s'en servir, car il s'altère au bout de quelques heures. Au moyen d'un agitateur, on mélange intimement l'huile et l'acide pendant quelques instants, puis on laisse l'huile se séparer. Au bout de vingt à vingt-cinq minutes, on voit apparaître à la surface de séparation des deux liquides une coloration rosée qui s'accentue et qui se communique à toute la masse de l'acide. Au bout d'une heure la réaction est à son maximum; 5 pour 100 d'huile de sésame dans l'huile d'olive donnent à ce moment une coloration rosée très intense. — L'huile d'olive pure, ainsi que d'autres huiles peuvent communiquer aussi une légère coloration rosée, mais si faible qu'elle n'est pas à comparer à la réaction intense que donne l'huile de sésame, c'est à la présence de matières albuminoïdes qu'est due cette légère teinte, qu'il est impossible de confondre avec la belle coloration de l'huile de sésame.

3° L'huile de sésame a une action particulière sur l'acide nitrique fumant : Dans un godet en porcelaine on place 50 gouttes d'huile et on verse à la surface 10 gouttes d'acide azotique fumant, on agite immédiatement à l'aide d'une baguette et on observe la teinte que prend l'huile pendant l'agitation : 5 pour 100 d'huile de sésame dans 100 d'huile d'olive font acquérir au mélange une coloration verdâtre qui ne dure que quelques instants ; bientôt elle passe au jaune et l'huile reprend sa nuance primitive.

Procédé Behrens. — Behrens a proposé l'emploi de 10 grammes d'un mélange

à poids égal d'acide azotique et d'acide sulfurique ordinaire pour 10 grammes d'huile On verse les 10 grammes d'huile dans une capsule en porcelaine, puis on fait tomber les 10 grammes du mélange des deux acides sans agiter.

Il faut observer à l'instant la coloration produite car, au bout d'une minute ou deux, le mélange brunit, puis devient tout à fait noir.

Ce procédé permet de reconnaître 10 pour 100 d'huile de sésame. Voici les colorations qui se manifestent par le contact des huiles avec le réactif Behrens :

Huiles	de sésame :	coloration	vert pré foncé ;
—	d'olive :	—	jaune clair ;
—	d'amandes :	—	rose fleur de pêcher ;
—	d'œillette :	—	rouge brique ;
—	d'arachide :	—	blanc orangé.

HUILE D'ARACHIDE.

Elle est fréquemment introduite frauduleusement dans l'huile d'olive.

Les caractères physiques et chimiques peu tranchés de l'huile d'arachide font qu'elle est moins facile à reconnaître dans un mélange. Cependant deux procédés basés sur la présence de l'acide arachidique permettent d'affirmer sa présence ; le premier de *M. Renard ;* le deuxième de *M. Mills* et de *M. Levallois ;* ce dernier est d'une très grande sensibilité et permet de déceler facilement une proportion de 5 pour 100 d'huile d'arachide dans une huile étrangère.

Procédé Renard modifié par M. E. Baudrimont. — On saponifie 10 grammes d'huile à essayer à l'aide de 5 grammes au moins de litharge pure et en poudre très fine, le tout en présence d'environ 100 centimètres cubes d'eau bouillante. Une fois la saponification terminée, c'est-à-dire quand tout corps gras fluide a disparu, on décante l'eau, et on agite le savon de plomb formé, avec de l'éther rectifié, qui dissout l'oléate de plomb et laisse les autres sels. — On décante l'éther, on en ajoute une nouvelle dose qu'on agite avec le résidu, et on continue à décanter et à ajouter de l'éther, jusqu'à ce que ce dernier ne laisse plus de résidu par l'évaporation. On fait alors bouillir le savon plombique non dissous, avec de l'eau acidulée légèrement par l'acide chlorhydrique, qui isole les acides gras combinés à l'oxyde de plomb. On les décante à chaud quand ils sont bien séparés. Par le refroidissement, il se forme un gâteau d'acides gras solides qu'on isole du liquide acide qui les imprègne en les comprimant dans du papier buvard et qu'on dissout à l'ébullition dans 50 centimètres cubes d'alcool à 90°.

On obtient, par refroidissement, des cristaux mamelonnés d'acide arachidique, si l'huile qu'on examine renfermait de l'huile d'arachide. On les recueille sur un filtre et on les lave deux fois avec 10 centimètres cubes d'alcool froid à 90°, pour enlever des traces d'acides margarique ou palmitique. On continue le lavage à froid par de l'alcool à 70°, dans lequel l'acide arachidique est complètement insoluble. Ce dernier est recueilli sur un filtre qu'on place, une fois le lavage terminé, au-dessus d'une petite capsule en porcelaine tarée d'avance et on dissout ce qui reste

sur le filtre, à l'aide d'alcool absolu bouillant. On évapore à siccité et on pèse. La proportion d'acide arachidique ainsi obtenue est un peu inférieure à la vérité, car l'alcool de lavage à 90° en a dissous une petite quantité, qu'on peut d'ailleurs calculer facilement, sachant que 100 parties d'alcool à 90° dissolvent à 20° 0,045 d'acide arachidique, les mêmes proportions d'alcool 90°, à 15° 0,025.

On calcule ensuite la proportion d'huile d'arachide qui correspond au poids total d'acide obtenu, en multipliant celui-ci par 20 ou par 22, suivant qu'on peut supposer que l'huile a été préparée à chaud ou à froid.

Ce procédé est assez délicat et demande des précautions.

2° *Procédé J. Mills, modifié par M. Levallois.* — Il est plus simple, plus rapide et très sensible. Voici comment on opère :

5 grammes d'huile sont pesés dans un tube à essai d'environ 15 centimètres de long et 20 millimètres de diamètre ; on ajoute 10 centimètres cubes d'une solution au 1/5 de potasse dans l'alcool à 93°. Par l'agitation, l'huile se dissout, le tube est alors bouché imparfaitement et chauffé au bain-marie, de manière à produire une légère ébullition dans la solution. Au bout d'un quart d'heure, la saponification est terminée, le volume est amené à 50 centimètres cubes avec de l'alcool à 92°. Cette solution reste limpide à froid, si l'huile ne renferme pas d'huile d'arachide, mais s'il en existe dans le mélange, même dans la proportion de 5 pour 100, il se forme du jour au lendemain des cristaux d'arachidate de potasse sur les parois du vase ; l'aspect grenu permet de les reconnaître facilement.

HUILE DE CAMELINE.

Elle est employée quelquefois à la falsification des huiles de colza et de navette.

Le réactif Boudet peut servir à reconnaître l'huile de cameline dans l'huile de colza et, dans une certaine mesure, à en indiquer la proportion.

3 parties d'acide hypoazotique (préparé comme nous l'avons indiqué), mêlées par l'agitation avec l'huile de colza pure, amènent la solidification en 5^h45^m ; la présence de 1/20 d'huile de cameline retarde cette solidification de 39 minutes ; celle de 1/10 de 2^h27^m ; celle de 1/5 de 3^h52^m ; celle de moitié d'huile de cameline de 5^h47^m.

M. Van Kirckhoff, a proposé l'emploi d'une solution de permanganate au 1/1000, pour servir à reconnaître les huiles de cameline, navette et colza dont l'effet sur ce réactif n'est pas le même. 15 centimètres cubes de permanganate de potasse sont décolorées par :

$1^{cc},01$ d'huile de cameline ;
$3^{cc},21$ d'huile de colza ;
$3^{cc},21$ d'huile de navette.

Pour pratiquer cet essai, voici comment on opère : on place dans une burette graduée l'huile dont on veut reconnaître la nature et on fait tomber cette huile goutte à goutte dans la solution de permanganate, en agitant après chaque goutte, on note la quantité d'huile nécessaire à la décoloration.

HUILE DE FAINE.

On emploie quelquefois l'huile de faîne à falsifier les huiles d'olive, d'œillette et d'amandes.

L'huile de faîne n'a pas de réactif spécial. Il faut, pour reconnaître sa présence, avoir recours aux réactions générales.

Nous les rappelons dans ce tableau :

	DENSITÉS (*Lefebvre*)	POINT DE CONGÉLATION	ÉLÉVATION DE TEMPÉRATᴿᴱ PAR L'ACIDE SULFURIQUE (*Maumené*)	PROCÉDÉ *Boudet*	PROCÉDÉ *Crace Calvert*
Faîne.	0,9207	— 17°,5	65°	Coloration rose.	Colorᵒⁿ rouge foncé.
Olive.	0,917	— 6°	42°	— blanc verdâtre.	— jaune clair.
Œillette.	0,9253	— 18°	74°,5	— jaune clair.	— blanc jaune sale.
Amandes douces .	0,918	— 25°	53°,5	— vert pâle.	

HUILE DE COTON.

L'huile de coton est souvent employée à falsifier les huiles d'olive. Son addition se reconnaît facilement, en raison de la grande différence qui existe entre ses propriétés physiques et ses réactions chimiques et celles de l'huile d'olive. Nous les avons décrites en parlant des caractères généraux des huiles. Il existe un autre procédé, d'une très grande sensibilité, qui permet de constater sa présence même quand elle n'est que dans la proportion de 5 pour 100 dans une autre huile, c'est le procédé de M. Bechi.

Ce procédé spécial à l'huile de coton est d'une sensibilité remarquable; non seulement il permet de reconnaître à coup sûr l'huile de coton; mais encore il peut servir à reconnaître la présence de celle-ci lorsqu'elle n'existe qu'en très faible proportion dans un mélange. Ainsi la réaction obtenue en opérant sur de l'huile d'olive ne contenant que 5 pour 100 d'huile de coton est d'une netteté remarquable et est très accentuée. De toutes les réactions colorimétriques qui peuvent être employées pour la recherche des huiles, c'est à notre avis la plus belle et la plus certaine. La coloration que prend l'huile de coton s'éloigne tellement de celles des autres huiles qu'elle ne laisse aucun doute.

Préparation des réactifs. — 1 gramme d'azotate d'argent fondu est dissout dans 200 centimètres cubes d'alcool à 98° Gay-Lussac; on ajoute 40 centimètres cubes d'éther et 0ᶜᶜ,2 d'acide azotique à 46° B. D'un autre côté, on prend de l'huile de colza qu'on purifie en l'agitant pendant une demi-heure avec 10 pour 100 de son volume d'une solution de soude au 1/10. On filtre sur du papier pour avoir une huile parfaitement limpide.

20 centimètres cubes de cette huile sont amenés avec de l'alcool amylique (bouillant à 130-132) au volume de 100 centimètres cubes.

L'addition d'huile de colza a pour but de rendre la réaction plus sensible.

Mode opératoire. — 8 centimètres cubes d'huile à essayer sont versés dans un tube à essai avec 1 centimètre cube du réactif argentique et 10 centimètres cubes de l'alcool amylique additionné d'huile de colza; après une vive agitation, on met le tube à essai dans de l'eau, qu'on porte presque à l'ébullition. Au bout d'un quart d'heure ou d'une demi-heure, l'huile contenant de l'huile de coton, même en très faible quantité prend une nuance brune très accentuée, tandis qu'aucune des autres huiles ou aucun mélange d'autres huiles ne donne de réaction analogue. Ces dernières conservent leur coloration primitive.

HUILE DE COLZA.

Elle est employée dans la falsification des huiles d'olive industrielles et de celle d'amandes.

Les caractères généraux que nous avons donnés plus haut, principalement la densité et les réactions colorimétriques permettent d'en reconnaître la présence. Mais nous croyons utile d'indiquer ici le moyen général de reconnaître la présence d'huiles de crucifères dans d'autres huiles grasses.

HUILES DE CRUCIFÈRES.

Deux procédés ont été indiqués pour reconnaître la présence de très petites quantités d'huile de crucifères. — Ils sont basés sur la présence du soufre dans ces huiles.

1° *Procédé Mailho.* — On fait bouillir dans une capsule de porcelaine 25 à 30 grammes de l'huile à essayer, avec une solution de 2 grammes de potasse à l'alcool dans 20 grammes d'eau distillée. Après quelques minutes d'ébullition, on jette sur un filtre préalablement mouillé, on recueille l'eau alcaline et on la met en contact avec un papier imprégné d'acétate de plomb ou d'azotate d'argent. La production d'une coloration noire due à la formation de sulfure indique la présence du soufre.

En se servant d'une capsule d'argent bien décapée, la coloration noire apparaît après l'ébullition sur les parois de la capsule elle-même.

2° *Procédé Schneider.* — On additionne l'huile à examiner de deux fois son volume d'éther, puis d'une trentaine de gouttes d'azotate d'argent en solution alcoolique concentrée; on agite fortement et on laisse déposer à l'obscurité; s'il y a beaucoup d'huile de crucifères la couche inférieure se colore en brun, puis en noir; s'il y en a peu, la coloration n'apparaît qu'après une douzaine d'heures, sur-

tout après l'évaporation de l'éther. S'il n'y en a pas, aucune coloration ne se manifeste.

Quand on a reconnu la présence d'une huile de crucifères, on peut employer le procédé Van Kirckhoff pour s'assurer si l'huile ajoutée est bien l'huile de colza. Nous avons décrit ce procédé en parlant de l'huile de *cameline*.

HUILE D'ŒILLETTE.

Avec cette huile on fraude quelquefois l'huile d'olive. Elle est également employée à falsifier les huiles d'arachide, d'amandes douces, de navette, de colza, de ricin, de pied de bœuf.

On peut arriver à reconnaître assez bien les falsifications par l'huile d'œillette en employant les procédés généraux et surtout la densité. Nous décrirons ici un appareil imaginé par M. Gobley, pour étudier et reconnaître le mélange d'huiles d'olive et d'œillette, il porte le nom d'élaïomètre.

Description. — Il est basé sur la différence de densité entre l'huile d'olive et l'huile d'œillette, et construit de telle façon qu'à 12°,5, son point d'affleurement dans l'huile d'olive soit marqué 50° en haut et son point d'affleurement dans l'huile d'œillette 0° en bas. L'intervalle est divisé en 50 parties égales. C'est, comme tous les oléomètres, un aréomètre à grosse boule et à tige très fine.

Mode d'emploi. — On enfonce une première fois l'élaïomètre dans l'huile, de façon à bien humecter la boule, puis on le laisse s'enfoncer de lui-même, en évitant de toucher les parois de l'éprouvette avec l'instrument ; quand il a cessé de descendre, il est bon de le faire plonger d'un degré en plus pour vaincre la résistance de l'huile ; s'il reste fixe, on enfonce encore d'un degré. L'élaïomètre remonte, on fait alors la lecture du degré qui se trouve au-dessous de celui qui occupe le sommet du ménisque ; on double ce degré obtenu, la différence pour arriver à 100 indique la quantité d'huile d'œillette contenue dans l'huile d'olive. Si le degré lu est 20, l'huile d'olive contient $100 - (20 \times 2) = 60$ pour 100 d'huile d'œillette.

Il faut, quand on opère à une température différente de 12°,5 (température ordinaire des caves à huile), tenir compte de la dilatation des huiles ; cette dilatation pour 1° de température est de 3°,6 de l'instrument.

Pour une température supérieure à 12°,5 on déduira donc du chiffre lu autant de fois 3°,6 qu'il y a de degrés centigrades entre la température à laquelle on opère et 12°,5.

Quand on opère au-dessous de 12°,5, on ajoutera 3,6 par degré de température en moins.

Avant de se servir de l'instrument, il faut bien avoir soin de s'assurer que l'huile d'olive supposée fraudée n'est pas rance, ce qui fausserait les résultats. Cet essai est facile à faire en dégustant l'huile à analyser.

L'élaïomètre peut également servir à indiquer la présence de l'huile d'œillette dans l'huile d'amandes douces. Cette dernière marque 38 à 38°,5 à la température

de 12°,5. L'huile d'œillette abaisse ce degré. — La correction de température est la même que pour l'huile d'olive, 3°,6, la dilatation de l'huile d'amandes douces étant la même.

On peut encore, pour reconnaître la présence de l'huile d'œillette, observer un phénomène qui se produit quand on agite vivement l'huile qui la contient dans une fiole; s'il y a de l'huile d'œillette, il se forme un chapelet de bulles d'air le long des parois du vase à la partie supérieure, ce chapelet de bulles ne persiste guère plus d'une demi-heure. Quand l'huile d'œillette n'existe pas dans le mélange, le chapelet, dû à la viscosité de cette huile, ne se forme pas.

Nous résumons dans le tableau suivant les réactions qui peuvent en outre servir à constater la présence de l'huile d'œillette.

	DENSITÉS (*Schübler*)	POINT DE CONGÉLATION	COLORATION PAR L'ACIDE SULFURIQUE (*Heydenreich*)	ACTION DES ALCALIS (*Crace Calvert*)
Olive.	0,9176	— 6°	Jaune faible.	Jaune clair.
Amandes douces . .	0,9180	— 25°	Jaune serin, points orangés.	Blanc.
Arachides.	0,9163	— 3°	Jaune gris sale.	Blanc épais.
Colza.	0,9136	— 6°,25	Auréole bleu verdâtre avec stries brunes au centre.	Blanc.
Ricin	0,9611	— 18°	Tache jaune très légère.	Blanc.
Œillette pure . . .	0,9243	— 18°	Tache jaune.	Blanc jaune.

HUILE DE NOIX.

On l'a quelquefois employée à falsifier l'huile d'amandes douces et l'huile d'olive. On aura encore dans ce cas recours aux procédés généraux.

	DENSITÉS (*Schübler*)	POINT DE CONGÉLATION	ÉLÉVATION DE TEMPÉRATre PAR L'ACIDE SULFURIQUE (*Maumené*)	PROCÉDÉ *Boutet*	PROCÉDÉ *Heydenreich*	PROCÉDÉ *Fauré* (ALCALIS)
Noix. . . .	0,9260	— 27°,5	101°	Jaune clair.	Jaune brun, puis caillots brun foncé.	Blanc gris, masse épaisse grenue.
Amandes dces	0,9180	— 25°	53°,5	Vert pâle.	Jaune serin avec points orangé, puis vert sale.	Blanc, masse épaisse unie.
Olive . . .	0,9170	— 6°	42°	Blanc verdâtre	Jaune faible après brun sale.	Coulr jaunâtre, grumeaux épais et unis.

L'huile de noix est siccative et communique cette propriété aux mélanges dans lesquels elle existe.

HUILE DE RICIN.

L'huile de ricin est quelquefois employée à falsifier l'huile de croton; il est assez difficile de reconnaître sa présence parce que les densités de ces deux huiles sont assez voisines. On ne pourrait guère employer que l'acide sulfurique (procédé Heydemeich).

Huile de ricin : tache très légère jaune, après agitation, presque incolore.

Huile de croton : coloration jaune avec stries brunes au centre.

Mais ce caractère n'est pas d'une grande netteté.

2° HUILES ANIMALES.

HUILE DE FOIE DE MORUE.

On falsifie quelquefois l'huile de lin avec de l'huile de foie de morue désinfectée. On emploie surtout le mélange pour frauder l'huile destinée à la fabrication des encres d'imprimerie.

On peut reconnaître cette falsification de la façon suivante :

On agite dans un tube à essai 10 parties d'huile et 3 parties d'acide azotique du commerce; on observe l'aspect des deux liquides séparés : l'huile de lin pure prend, pendant l'agitation, une couleur vert d'eau, qui devient par le repos jaune verdâtre sale; l'acide garde une brillante couleur jaune clair.

S'il y a de l'huile de foie de morue, l'huile prend après le repos une couleur variant du brun foncé au brun noirâtre, l'acide présente une coloration jaune orangé ou jaune foncé.

HUILE DE FOIE DE RAIE.

Elle sert souvent à frauder l'huile de foie de morue. M. Guibourt a indiqué deux procédés qui permettent de la reconnaître.

1er procédé. — Sur un verre de montre, on verse 1 gramme d'huile et 3 gouttes d'acide sulfurique concentré et on agite immédiatement avec une baguette de verre.

Huile de foie de morue. — Couleur pensée, passant au rouge par l'agitation Après 10 minutes, couleur jaune brunâtre.

Huile de foie de raie. — Couleur vineuse violacée devenant brunâtre, puis noire.

2e procédé. — Verser 6 gouttes d'huile et 2 gouttes d'acide sulfurique. Agiter immédiatement.

Huile de foie de morue. — Couleur pensée passant au rouge foncé.

Huile de foie de raie. — Couleur brun foncé devenant noir jaunâtre.

L'huile de foie de raie a de plus la propriété de dégager au contact des alcalis à chaud une odeur de valériane ; on pourra employer à cet effet de la potasse au 1/10.

§ 8. — HUILES NON COMESTIBLES.

1° HUILES VÉGÉTALES.

HUILE DE MOUTARDE.

L'huile de moutarde a les caractères des autres huiles de crucifères dont on ne peut par conséquent la distinguer. Nous avons indiqué deux procédés (Mailho et Schneider) qui permettent de reconnaître la présence des huiles de crucifères.

HUILE DE LIN.

On l'utilise quelquefois dans la falsification des huiles de crucifères (colza, cameline, etc.). On peut employer pour reconnaître l'huile de lin les procédés généraux ou le procédé Van Kirckhoff (indiqué déjà pour l'huile de colza).

Voici un tableau qui résume les principales propriétés de cette huile, comparées avec celles des huiles qu'elle sert à frauder.

	DENSITÉS (*Schübler*)	POINT DE CONGÉLATION	PROCÉDÉ *Boudet*	PROCÉDÉ *Heydenreich* (Sans agiter)	PROCÉDÉ *Levallois* 1 gramme d'huile absorbe brome
Lin.	0,9347	— 27°	Rose pâle.	Rouge brun.	1gr,000
Cameline . . .	0,9252	— 18°	Jaune.	Jaune ou orangé vif.	0gr,817
Colza	0,9136	— 27°,25	Jaune pâle.	Bleu verdâtre avec stries brunes.	0gr,640

La siccativité de l'huile de lin pourra, dans une certaine mesure, indiquer sa présence dans un mélange. Les huiles de crucifères avec lesquelles on la mélange ne jouissent pas, en effet, de cette propriété. En abandonnant l'huile suspecte à l'air, sur une large surface, on pourra observer, s'il existe de l'huile de lin, la for-

mation d'une couche jaunâtre d'aspect corné, qui indiquera l'addition d'une certaine quantité d'huile siccative, les autres caractères indiqués plus haut permettront d'affirmer que cette huile siccative est de l'huile de lin.

HUILE DE CHENEVIS.

Elle est fréquemment employée à frauder l'huile de lin. M. Crace Calvert a indiqué un procédé qui permet de reconnaître sa présence. Il emploie 5 volumes d'huile et 1 volume de lessive de soude à 1,34 de densité et chauffe le mélange à l'ébullition. L'huile de chènevis prend une couleur jaune brun caractéristique et devient très épaisse, presque solide, l'huile de lin reste jaune et fluide.

Crace Calvert a également indiqué un autre procédé d'une assez grande sensibilité.

On mélange d'abord 5 volumes d'huile avec un volume d'acide azotique ou d'eau régale, on laisse reposer 5 à 15 minutes, après avoir agité; puis on ajoute 10 volumes de soude caustique à 1,34 de densité et on observe la consistance et la couleur de la masse. Voici les réactions que donnent, ainsi traitées, les huiles de lin et de chènevis.

	SOUDE CAUSTIQUE APRÈS L'ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE	SOUDE CAUSTIQUE APRÈS L'ACTION DE L'EAU RÉGALE
Lin	Masse jaune fluide.	Masse fluide orangé.
Chènevis.	Masse fibreuse brun clair.	Masse fibreuse brun clair.

2° HUILES ANIMALES.

Les huiles animales sont difficiles à différencier les unes des autres. Les caractères fournis par les réactifs que nous avons indiqués jusqu'à présent ne suffiraient pas. Il faut avoir recours à une méthode générale indiquée par M. Th. Chateau pour l'analyse de tous les corps gras et que nous pourrons employer pour reconnaître les huiles animales.

Il emploie les réactifs suivants :

Bisulfure de calcium, récemment préparé;
Chlorure de zinc sirupeux;
Acide sulfurique du commerce;
Bichlorure d'étain fumant;
Acide phosphorique sirupeux;
Pernitrate de mercure;
Potasse;
Ammoniaque;
Acide azotique pur.

Mode d'emploi. — Les essais se font soit sur un grand verre de montre placé sur du papier blanc, soit sur une lame de verre également placée sur du papier, soit dans une capsule en porcelaine.

L'acide sulfurique est employé dans la proportion de 3 à 4 gouttes pour 10 à 15 d'huile.

Les autres réactifs s'emploient dans la proportion de 4 à 5 gouttes pour 10 à 15 gouttes d'huile.

Pour le pernitrate de mercure deux observations :

1° Action du sel lui-même ;

2° Action de l'acide sulfurique sur l'huile traitée par le sel.

Les huiles animales se mélangeant souvent entre elles, et ayant une valeur différente, il est utile de pouvoir les distinguer. Nous indiquerons pour chacune des trois huiles (de pied de bœuf, de pied de mouton, de pied de cheval) les caractères fournis par l'emploi de la méthode Chateau :

	HUILE DE PIED DE BŒUF	HUILE DE PIED DE MOUTON	HUILE DE PIED DE CHEVAL
Bisulfure de calcium. .	Savon jaune d'or se décolorant presque instantanément et devenant jaune serin sale.	Savon jaune d'or vif ne se décolorant pas.	Émulsion épaisse jaune d'or devenant jaune serin par l'agitation.
Chlorure de zinc. . . .	Émulsion blanc grisâtre à froid; à chaud, la coloration devient gris très clair.	A froid, émulsion blanche; à chaud, coloration grise.	Décolore un peu l'huile, émulsion jaune pâle; à chaud, la couleur se fonce et, par le refroidissement, il se produit des veines gris brunâtre nuageuses.
Acide sulfurique. . . .	Sans agiter, taches jaunes; après agitation, coloration jaune rouge peu foncée, s'épaissit beaucoup; en continuant à agiter, la masse passe au jaune orangé sale; taches grises à la surface.	Sans agiter, coloration jaune; avec agitation, coloration jaune rougeâtre sale; en agitant, l'huile s'épaissit; il se forme beaucoup d'yeux blancs.	Sans agiter, tache jaune clair devenant jaune brun; après agitation, coloration jaune rouge puis rouge brun foncé.
Bichlorure d'étain fumant.	Coloration jaune immédiate devenant, par l'agitation, jaune légèrement orangé. — L'huile s'épaissit et devient filandreuse, puis solide. — L'acide sulfurique colore en jaune orangé.	Coloration jaune pâle, masse transparente s'épaississant très vite en donnant une masse grumeleuse; peu filandreuse, d'un jaune rosé en masse, jaune pâle en petites quantités. — L'acide sulfurique fonce la couleur.	Tache jaune rougeâtre immédiate; par l'agitation, jaune rouge transparent se fonçant un peu et devenant orangé rouge; en agitant continuellement, la teinte passe au jaune; la masse ne s'épaissit que lentement.
Acide phosphorique. . .	Se mêle bien avec l'huile; émulsion demi-fluide gris rose. — A chaud, l'huile conserve sa teinte.	Émulsion blanche; pas de coloration à chaud.	Émulsion jaune orangé à froid; jaune d'or à chaud; mousse gris noirâtre.
Pernitrate de mercure.	Pas de coloration; precipité blanc grisâtre. — L'acide sulfurique colore en gris chocolat qui devient à l'air brun chocolat violacé.	Émulsion blanche. — Par l'acide sulfurique, précipité blanc nageant dans un liquide rose chair.	Émulsion jaune; formation d'un précipité *jaune orangé* floconneux nageant dans un liquide jaune clair pâle. — Par l'acide sulfurique, jaune brun sale devenant chocolat.
Potasse.	Saponification immédiate.	Saponification difficile à froid; émulsion épaisse et blanche.	Savon mou jaune paille.
Ammoniaque	Savon homogène gris jaunâtre pâle.		Émulsion blanc jaunâtre homogène.

HUILES DE POISSON.

Les huiles de poisson sont quelquefois mêlées aux huiles végétales employées dans l'industrie, surtout à celles que l'on utilise dans l'éclairage. Quand elles sont en grande quantité on peut facilement les reconnaître à leur odeur; mais souvent on en ajoute des quantités moindres et alors les propriétés organoleptiques ne peuvent en déceler la présence, quoique la fraude existe. Pour la constater il faut avoir recours à d'autres procédés.

M. Crace Calvert a proposé l'emploi de l'acide phosphorique sirupeux pour reconnaître le mélange des huiles végétales et des huiles de poisson. La réaction indiquée plus haut, se fait à froid, mais elle est beaucoup plus sensible à chaud qu'à froid.

En opérant à l'ébullition avec 5 volumes d'huile et 1 volume de soude, voici ce qu'on obtient :

Les huiles de baleine, de dauphin, de foie de morue, d'autres poissons, acquièrent par l'emploi de la soude une coloration rouge très intense quand elles sont pures.

Les autres huiles prennent des couleurs variant du jaune au brun jaune, 1 pour 100 d'huile de poisson peut être découvert dans toute autre huile par ce procédé.

M. Fauré indique l'emploi du chlore gazeux qui décolore ou fait peu varier la couleur des huiles végétales et qui colore immédiatement en brun ou brun noir les huiles animales et de poisson, sauf l'huile de raie et l'huile de pied de bœuf. Nous avons indiqué comment on pouvait reconnaître ces deux huiles animales quand elles sont mélangées avec des huiles végétales.

L'huile de foie de morue est souvent fraudée par des huiles végétales. Pour masquer cette fraude, on ajoute à ces derniers de l'iode ou des iodures, substances dont la présence est une des caractéristiques de l'huile de foie de morue. Mais cette addition est facile à reconnaître.

On ne peut jamais extraire l'iode ou l'iodure de l'huile de foie de morue, lorsqu'on la traite par l'eau ou par l'alcool, tandis que par ce moyen on les extrait d'une huile qui n'est que mélangée artificiellement à l'iode ou à l'iodure, et dans ces liquides on peut constater les réactions de ce corps. Dans l'huile naturelle, l'iode se trouve à un état de combinaison qui n'en permet pas la séparation par les dissolvants.

Ce même état se manifeste également par l'action de la température. L'huile mélangée d'iode ou d'iodure, directement soumise à la calcination, donne un charbon qui contient de l'iode; le contraire a lieu pour l'huile pure, l'iode combiné à la matière organique s'étant volatilisé avec celle-ci. L'iode ou les iodures d'une huile artificielle se retrouvent dans les eaux mères après la saponification. Le même fait ne se produit pas pour l'huile naturelle.

ACIDE OLÉIQUE.

L'acide oléique étant plus léger que les autres corps gras liquides est quelquefois employé pour affaiblir la densité de certaines huiles, et la ramener à celle des huiles que l'on veut feindre. L'acide oléique communique aux huiles une odeur de rance, et de plus il les rend capables de rougir le papier de tournesol. Mais quand il existe en petite quantité il faut pour le reconnaître employer le procédé Jacobsen, basé sur l'insolubilité de la rosaniline dans une huile neutre.

La teinte que cette matière colorante communique aux huiles falsifiées par l'acide oléique est d'autant plus accentuée qu'elles contiennent plus d'acide.

Au contact de l'air, les huiles rancissent et deviennent acides, leur acidité est dans ce cas très faible et ne peut être confondue avec celle que leur communique l'acide oléique ajouté frauduleusement. La falsification par cet acide n'est en effet avantageuse que lorsqu'on en ajoute assez pour amener une différence de prix suffisamment forte.

Il est cependant quelquefois utile de reconnaître ou de mesurer la rancidité de l'huile; on peut le faire en se basant sur l'acidité. La méthode que nous allons indiquer pour déceler la présence de l'acide oléique produit naturellement est assez sensible pour en découvrir de petites quantités. Voici la marche à suivre dans l'emploi du procédé.

On ajoute à l'huile à essayer une quantité connue de solution alcoolique de rosaniline, on agite vivement, puis on chasse l'alcool au bain-marie; si l'huile est neutre, la matière tinctoriale se dépose en totalité; si elle est acide, l'acide oléique en retient une quantité proportionnelle à son abondance. Si on connaît le titre en rosaniline de la solution alcoolique, et le pouvoir disolvant de l'acide oléique pour cette même matière colorante, il est facile de déterminer la quantité d'acide contenue dans l'huile.

Prenons un exemple :

Ajoutons à 100 centimètres cubes d'huile suspecte 10 centimètres cubes d'une solution alcoolique contenant une quantité N de rosaniline. Si l'huile est neutre, après évaporation de l'alcool, cette quantité N se déposera tout entière. Si elle est acide il ne se déposera qu'une quantité N' plus petite que N. L'acide oléique de l'huile a donc retenu N — N' de rosaniline. On sait d'avance que 100 centimètres cubes d'acide oléique dissolvent P de rosaniline. L'huile essayée contient donc pour 100 centimètres cubes $\frac{100\,(N - N')}{P}$ d'acide oléique.

Burstynn a indiqué un mode de dosage des acides libres dans les huiles qui peut suffire dans la pratique, il est basé sur la propriété que possède l'alcool fort de dissoudre les acides gras, tandis que les huiles neutres y sont à peine solubles.

Voici comment on procédera pour faire l'essai :

On agite fortement un mélange de 100 centimètres cubes d'huile à essayer et de 100 centimètres cubes d'alcool à 90°, puis on laisse reposer quelques heures. Il se forme alors deux couches, une d'huile privée d'acides gras et l'autre d'alcool contenant les acides gras et une petite quantité d'huile. On prend alors 20 centimètres

cubes de la solution alcoolique acide dont on détermine l'acidité au moyen d'une solution titrée de soude. Lorsqu'il y a plusieurs acides en présence, on se sert dans le calcul de l'équivalent de l'acide oléique qui est généralement en plus forte proportion (ceci est surtout vrai pour les huiles non siccatives).

§ 9. — RÉSINES. — HUILES MINÉRALES.

Pour reconnaître la présence des résines dans une huile, on peut se servir du rocédé suivant dû à Smith. On mélange à volumes égaux l'huile et l'alcool à 90°, on fait bouillir quelques minutes, on laisse refroidir, on décante la liqueur alcoolique et on y ajoute une solution alcoolique d'acétate de plomb neutre : s'il y avait dans l'huile une substance résineuse, il se produirait un précipité blanc caillebotė; tandis que si l'huile était exempte de résine rien de pareil ne se remarque.

Pour rechercher les huiles de résine et en déterminer la proportion, Jungt emploie la méthode suivante : on agite vivement, dans un tube gradué en dixièmes de centimètres cubes, 10 centimètres cubes d'huile suspecte avec 90 centimètres cubes d'alcool à 91°, on laisse reposer 24 heures. — On lit le volume qu'occupe l'huile grasse insoluble et on le déduit du volume de l'huile mise en expérience : la différence indique le volume d'huile de résine ajoutée. — Pour contrôler on peut évaporer la solution alcoolique et peser le résidu.

Cette propriété est basée sur l'insolubilité presque complète des huiles végétales neutres dans l'alcool et sur la solubilité des huiles de résine dans ce même réactif.

PROCÉDÉ DE SÉPARATION DES HUILES SAPONIFIABLES DE CELLES QUI NE LE SONT PAS.

Les huiles végétales sont toujours constituées par des glycérides que les alcalis peuvent transformer en savons, en mettant de la glycérine en liberté. Les huiles minérales n'ont pas cette propriété; elles résisteront donc à l'action des alcalis et cette propriété permet de les distinguer et de les isoler.

50 grammes d'huile sont placés dans un ballon de 300 à 400 centimètres cubes de capacité et additionnés de 50 centimètres cubes d'alcool à 95° dans lequel on a fait dissoudre 15 grammes de potasse; on agite la masse et on fait bouillir au bain-marie, en agitant de temps en temps, jusqu'à ce que la plus grande partie de l'alcool soit chassée, ce qui demande au moins une demi-heure. La saponification étant alors terminée, on ajoute 150 à 200 centimètres cubes d'eau bouillante et on fait bouillir à très petit feu jusqu'à ce que tout le savon soit dissous; l'huile non saponifiable se rassemble à la surface; on continue l'ébullition jusqu'à ce qu'elle soit réunie en une couche huileuse bien séparée du liquide aqueux; on verse ce liquide chaud dans un entonnoir dont la partie inférieure est fermée par un robinet ou par une pince, on laisse écouler l'eau et on reçoit l'huile qui surnage dans une capsule tarée ou mieux dans un tube gradué. — Les huiles minérales qui ne sont pas saponifiables sont ainsi mises en évidence. En même temps qu'on les isole, on peut en déterminer la proportion.

§ 10. — MARCHE A SUIVRE POUR RECONNAITRE LA PURETÉ D'UNE HUILE.

Exemple : HUILE D'OLIVE COMESTIBLE.

Après avoir exposé les méthodes qui permettent de reconnaître la pureté des huiles et la nature de la falsification si celle-ci existe, nous allons indiquer la marche la plus rationnelle à suivre dans l'essai d'une huile. — Comme l'huile d'olive comestible, à cause de ses qualités qui la font regarder comme l'huile alimentaire par excellence et de son prix supérieur à celui de presque toutes les autres huiles, est la plus fréquemment falsifiée, nous la choisirons comme exemple.

Il faut d'abord reconnaître : 1° si l'huile est pure ; 2° la nature de la falsification ; 3° la proportion d'huile étrangère mélangée.

Quand on doit procéder à un essai de ce genre, il est nécessaire de se procurer des huiles d'olive authentiques qui serviront de points de comparaison ; on mélangera à ces huiles, dans des proportions connues, 5, 10, 20 pour 100, etc., des huiles par lesquelles elle est généralement falsifiée ; ces mélanges, servant de types et de points de comparaison, permettront à l'opérateur de déterminer la nature et la proportion de la falsification, en confrontant les résultats obtenus avec ces mélanges connus à ceux que fournit l'huile suspecte.

Les fraudes qui s'exercent sur l'huile d'olive sont nombreuses. Voici les noms des huiles le plus souvent employées à cet effet :

1° ***Huile d'œillette.*** — Autrefois très usitée à cause de son bon marché et de sa saveur douce et peu prononcée qui n'altère pas le goût de l'huile d'olive ; aujourd'hui elle n'est plus que rarement employée à cette falsification.

2° ***Huile d'arachide.*** — La plupart de ses propriétés physiques et chimiques se rapprochent de celles de l'huile d'olive, la densité est la même ; l'acide sulfurique, les procédés Cailletetet et Audoynaud, le procédé Mills, donnent avec elle des résultats peu différents de ceux fournis par l'huile d'olive.

3° ***Huile de coton***, aujourd'hui abondante dans le commerce et dont le mode de fabrication est assez parfait pour que toute odeur et saveur propre aient disparu. En raison de sa neutralité, elle se prête à des mélanges qu'un examen superficiel rend difficilement reconnaissables.

4° ***Huile de sesame***, est également introduite fréquemment dans l'huile d'olive, dont les qualités apparentes ne sont pas sensiblement modifiées.

5° Enfin l'*huile de noix*, plus rarement employée parce que sa production est faible, son goût assez fort et sensiblement différent ; l'air agit aussi beaucoup plus rapidement sur elle que sur les autres huiles, elle devient vite acide, rance et son mélange avec l'huile d'olive se reconnaît facilement dans ce dernier cas.

Dans le Midi, on mélange quelquefois du miel à l'huile d'olive. Nous pouvons immédiatement indiquer le procédé très simple employé pour reconnaître cette fraude, du reste peu fréquente et très grossière. On agite l'huile avec de l'eau chaude pendant quelques instants; on laisse reposer, on sépare l'eau de l'huile par décantation de cette dernière et on dose la glucose dans la liqueur aqueuse par la liqueur de Fehling.

Supposons maintenant que nous soyons en présence d'une huile d'olive comestible dont nous avons à reconnaître la pureté. Nous commencerons par en chercher la densité, en opérant comparativement avec une huile d'olive pure que nous aurons abandonnée, du jour au lendemain, dans un endroit peu sujet aux variations de la température, à côté de l'huile à examiner, afin qu'elle ait pris exactement la même température qu'elle.

Si nous opérons à 15° et que la densité trouvée est comprise entre 0,1967 et 0,9177, nous ne sommes pas en droit de conclure à une fraude, puisque l'huile d'olive a une densité qui varie dans ces limites. Ce résultat nous indique ou que l'huile est pure, ou que, si elle est fraudée par les huiles de sésame, de coton, de noix ou d'œillette, elle ne l'est que dans une proportion inférieure à 20 pour 100. Les écarts de densité ne commencent en effet à devenir sensibles que quand la porportion de ces huiles, mélangées à l'huile d'olive, approche de 20 pour 100. Il faut faire une restriction pour l'huile d'arachide dont la densité est très voisine de celle de l'huile d'olive, comme nous l'avons dit plus haut, et qui pourrait exister dans cette dernière même en très forte proportion, sans que la densité puisse nous indiquer sa présence.

Pour prendre la densité, on emploiera, soit l'aréomètre Lefebvre, soit celui de M. Pinchon, soit tout autre moyen tel que le flacon, etc., la comparaison avec l'huile pure diminuant beaucoup les vices de construction des instruments.

Il faut ensuite tenir compte du point de congélation; si les huiles étrangères existaient dans le mélange en assez grande quantité, cette propriété pourrait avoir une influence sur le moment de la solidification. L'huile d'arachide est celle qui dépose la première des matières solides lorsqu'on abaisse la température; c'est à quelques degrés au-dessus de 0 que ce phénomène se produit : la solidification complète ne se produira qu'à — 5°. Les huiles d'olive et de sésame demandent à peu près le même abaissement de température pour se concréter (— 5° à — 6°); mais l'aspect des masses solidifiées est différent; l'huile d'olive est d'un blanc opale, tandis que l'huile de sésame est blanc jaune et translucide.

Le point de congélation des huiles de noix et d'œillette est beaucoup moins élevé que celui de l'huile d'olive; — 15° pour l'huile de noix et — 18° pour l'huile d'œillette.

L'action du froid peut donc fournir quelques indications utiles soit par l'aspect de la masse (huile de sésame), soit par l'observation de la température de congélation (huiles de noix et d'œillette), mais ces indications ne doivent être prises qu'à titre de renseignements.

Après avoir étudié ainsi les caractères physiques de l'huile suspecte, on a recours aux procédés chimiques.

Le procédé Cailletet est employé comparativement sur l'huile à examiner ainsi que sur de l'huile d'olive authentique et sur des mélanges connus. En opérant comme nous l'avons indiqué, on peut arriver à reconnaître les mélanges avec assez d'ap-

proximation. Pour les huiles de sésame, de coton et de noix, la réaction commence à être sensible entre 5 et 10 pour 100, mais la coloration brune ou brun rouge que prend l'huile n'apparaît d'une façon notable que quand l'huile d'olive en contient de 10 à 20 pour 100. Pour l'huile d'arachide les colorations sont beaucoup moins accentuées, ainsi que pour l'huile d'œillette.

Les teintes tirant sur le brun ou sur le jaune permettent donc dans une certaine mesure d'apprécier la falsification, mais ne permettent pas de distinguer la nature de l'huile employée à frauder l'huile d'olive.

Il convient d'attendre au lendemain pour faire une seconde observation qui doit confirmer la première ; l'huile d'olive s'est solidifiée en une masse blanche, les mélanges ont pris des teintes variant du jaune au brun plus ou moins foncé. Si la coloration n'est pas différente de celle de l'huile d'olive pure, on peut affirmer l'absence d'huile de sésame ou de coton, même en petites proportions. Mais le procédé Cailletet ne peut servir que d'indication première, sans permettre de conclure d'une manière absolue à la pureté de l'huile, puisque certaines huiles, comme celle d'arachide, n'ont pas une réaction accentuée. Si au contraire on obtient une coloration notable, c'est un indice presque certain de l'adultération.

L'acide nitrique à 36° employé comme le procédé Cailletet donne des résultats qui se rapprochent beaucoup comme valeur et comme degré de certitude de ceux que fournit celui-ci. L'huile d'olive pure qui surnage a une teinte gris très clair. Les mélanges avec les huiles de graines foncent cette coloration et la font passer peu à peu au gris brun. Cette réaction est très sensible pour l'huile de sésame qui, même lorsqu'elle n'existe que dans la proportion de 5 pour 100, détermine un changement notable de coloration. Elle est moins sensible pour les autres huiles (coton, arachides, œillette, noix) qui ne donnent une couleur accentuée que lorsqu'elles existent dans la proportion de 10 à 20 pour 100. Ici encore on devra procéder par comparaison avec des huiles d'olive authentiques et avec des mélanges qu'on a faits en proportions connues.

En général les procédés précédemment indiqués ne suffisent pas, il est toujours bon de les contrôler en se servant des deux procédés de M. Audoynaud que nous avons décrits précédemment.

Le premier de ces procédés, basé sur les teintes que donne l'acide sulfurique mélangé de bichromate de potasse à l'huile agitée avec de l'alcool amylique, donne des résultats en tout comparables comme approximation au procédé Cailletet : l'huile d'olive garde sa couleur, l'huile d'arachide prend une teinte jaune rougeâtre, les huiles de sésame et de coton deviennent rouge foncé. Les résultats que donnent les huiles de noix et d'œillette ne sont pas indiqués dans ce procédé. 5 pour 100 d'huile de sésame ou de coton peuvent être décelés de cette façon, les colorations obtenues se maintiennent longtemps.

Le second de ces procédés, basé sur l'emploi de l'acide azoto-sulfurique et du bichromate de potasse agités avec l'huile et l'éther, permet d'opérer plus rapidement ; mais la netteté est un peu diminuée, c'est toujours l'huile de sésame que l'on reconnaît le plus facilement.

Ces divers procédés colorimétriques doivent être complétés par l'emploi de l'acide sulfurique. On se sert dans ce cas du procédé Heydenreich légèrement modifié suivant nos indications. Il donne d'excellents renseignements à cause de sa sensibilité.

L'huile d'olive conserve sa teinte jaune ou devient très légèrement ocreuse, l'huile de sésame développe au contact de l'acide une coloration rouge brun très foncé, l'huile de coton une coloration jaune rougeâtre, l'huile d'œillette est d'un jaune-serin, devenant rapidement brunâtre, et l'huile de noix, jaune brun foncé.

L'action de l'acide sulfurique sur l'huile de sésame est très caractéristique; la nuance que l'on obtient avec cette huile ne peut être confondue avec aucune des autres; lorsqu'elle existe dans une faible proportion, 4 à 5 pour 100 dans l'huile d'olive, on peut la reconnaître par ce moyen. La sensibilité diminue pour l'huile de coton, mais la proportion qu'on peut reconnaître est voisine de cinq pour 100, ainsi que pour l'huile d'œillette.

L'huile d'arachide n'est décelée nettement par ce moyen que lorsqu'elle existe dans la proportion de près de 20 pour 100.

En employant simultanément les diverses réactions colorimétriques que nous venons de décrire, en se basant aussi sur les caractères physiques, il est possible de dire avec certitude si une huile est falsifiée. On ne risquera guère de se tromper; tout au plus peut-il arriver que l'huile d'arachide mélangée en petite quantité ne soit pas décélée et qu'on regarde comme pure une huile falsifiée par son mélange. Mais ces réactions qui permettent d'affirmer la fraude, tout en donnant des indications utiles sur la nature de l'huile étrangère mélangée à l'huile d'olive, ne spécifient pas encore suffisamment celle-là.

Nous devons alors recourir aux réactions spéciales de chacune de ces huiles, afin de distinguer non seulement la falsification, mais la nature de la falsification.

Les réactions individuellement spéciales aux huiles de coton, de sésame, d'arachide, d'œillette, de noix, permettront de déterminer laquelle de ces huiles a été mélangée avec l'huile d'olive.

Huile de sésame. — On essayera l'acide sulfurique qui, comme nous l'avons dit, permet de distinguer 5 pour 100 d'huile de sésame dans l'huile d'olive, puis le réactif Baudoin viendra confirmer ce premier résultat obtenu. La teinte rosée très intense que communique l'acide chorhydrique additionné de sucre est absolument spéciale à l'huile de sésame, dont la présence dans la proportion de 5 pour 100 est décelée. L'acide nitrique fumant, par la coloration verdâtre qu'il donne à l'huile d'olive mélangée d'huile de sésame dans la proportion de 5 pour 100, viendra donner une certitude nouvelle. Si toutes ces réactions ont donné des résultats positifs, on est en droit d'affirmer qu'on se trouve en présence de l'huile de sésame.

L'absorption des acides gras par le brome fournit ausssi un caractère précieux qu'il ne faut pas négliger. Sachant que 1 gramme d'huile de sésame absorbe $0^{gr},695$ de brome et que l'huile d'olive ordinaire n'en absorbe que de 0,500 à 0,520, on aura un indice de plus pour affirmer la falsification.

Huile de coton. — Pour l'huile de coton, nous avons un procédé d'une certitude absolue, c'est celui de M. Bechi. Nous avons indiqué le mode opératoire et la préparation des réactifs, il nous reste à dire que de très faibles quantités d'huile de coton (4 à 5 pour 100) fournissent une réaction très caractéristique et qui ne se produit qu'avec la seule huile de coton.

1 gramme d'huile de coton absorbe $0^{gr},645$ de brome

Les autres réactions, Cailletet, Audoynaud, Heydenreich, sont sensibles avec l'huile de coton : mais ne sont pas caractéristiques. Elles devront toujours être employées simultanément.

Huile d'arachide. — C'est la plus difficile à caractériser par les réactions colorimétriques, qui ne donnent que des résultats assez vagues. De petites proportions d'huile d'arachide pourraient échapper aux recherches par ces moyens. Mais la cristallisation du savon qu'elle forme fournit un caractère précieux, puisque les autres caractères physiques et chimiques ne peuvent pas la différencier suffisamment de l'huile d'olive. On procède à la saponification comme nous l'avons indiqué plus haut et on examine s'il se produit des cristaux d'arachidate de potasse.

Après avoir essayé les méthodes colorimétriques, on procédera donc : 1° à l'essai avec l'acide chlorhydrique et le sucre qui caractérise l'huile de sésame; 2° on emploiera le réactif Bechi pour caractériser l'huile de coton; 3° on opérera la saponification pour rechercher la formation de cristaux d'arachidate de potasse qui indiquent la présence d'huile d'arachide.

Si l'emploi de ces trois procédés donne des résultats négatifs, l'huile d'olive n'est fraudée ni par l'huile de sésame, ni par l'huile de coton, ni par l'huile d'arachide; l'huile d'olive est donc falsifiée soit par l'huile de noix, soit par l'huile d'œillette, puisque les procédés généraux nous ont indiqué que l'huile d'olive n'était pas pure. On ne connaît pas de réactions bien spéciales à chacune de ces deux huiles; on sait seulement que la fraude est plus commune par l'huile d'œillette que par l'huile de noix. La siccativité de ces deux huiles permet d'affirmer la présence de l'une ou de l'autre. En abandonnant à l'air, sous une faible épaisseur, l'huile suspecte, on constate qu'elle s'épaissit dans le cas où l'huile d'olive contient une huile siccative.

Voici comment il convient d'opérer : on étale une goutte d'huile sur une plaque de verre de manière à obtenir un enduit très mince, comme celui que donnerait un pinceau. On place la plaque horizontalement dans une étuve chauffée vers 100°. Au bout de 24 heures les huiles additionnées d'huiles siccatives se sont épaissies, ce qu'on sent au doigt; elles ont perdu leur onctuosité, tandis que l'huile d'olive l'a conservée. Une huile d'olive contenant 10 pour 100 d'huile de lin donne déjà ce résultat; avec les huiles d'œillette et de noix il faut atteindre la proportion de 20 pour 100 pour avoir un effet sensible.

On peut faire ressortir la siccativité des huiles en employant le procédé suivant : M. Livache fait réagir les huiles sur du plomb métallique et observe l'augmentation de poids qui se produit après quelques jours. Le plomb employé pour ces essais est préparé par précipitation d'une solution saline, au moyen d'une lame de zinc; le plomb lavé rapidement à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther, est séché dans le vide. Si l'on humecte d'huile le plomb ainsi préparé et qu'on l'expose à l'air on observe, au bout d'un temps très court, une augmentation de poids qui est d'autant plus grande que l'on emploie une huile plus siccative. On observe en même temps la formation d'un produit solide et élastique.

Ces phénomènes ne peuvent pas être attribués à une division de la matière; les mêmes huiles agitées avec d'autres corps en poudre fine n'augmentent pas de poids.

Les huiles siccatives que voici, mises en contact avec le plomb divisé, donnent, au bout de deux jours, les augmentations de poids suivantes : huile de lin, 14,3 pour 100, huile de noix, 7,9; huile d'œillette, 6,8; huile de coton, 5,9; huile de faîne, 4,3.

Les huiles non siccatives de colza, de sésame, d'arachide, de navette et d'olive ne donnent, au bout du même temps, aucune augmentation de poids.

Ce procédé permet de doser dans une certaine mesure la quantité d'une huile siccative contenue dans une huile qui ne l'est pas, car l'augmentation de poids sera proportionnelle à la quantité d'huile siccative introduite.

Lorsqu'il ne s'agit que d'essais qualitatifs, on peut se contenter d'agiter l'huile, à essayer avec le plomb divisé et d'en étaler ensuite une goutte sur une lame de verre. La siccativité se manifestera par l'épaississement rapide de la couche huileuse.

Ces constatations étant faites, on cherche à reconnaître la nature de l'huile. La densité pourra fournir des indications utiles, quoiqu'elle soit peu différente pour les huiles de noix et d'œillette : 0,926 pour l'huile de noix; 0,9245 pour l'huile d'œillette.

Avec des aréomètres sensibles, ces différences sont encore très appréciables. L'action du froid ne permet pas de conclure avec certitude, quoique les points de congélation soient assez éloignés; —18 pour l'huile d'œillette et —27,5 pour l'huile de noix. Mais cette dernière à —15° commence à s'épaissir et à former des flocons; dans un mélange, on pourrait s'y tromper et prendre cette apparence pour une solidification de l'huile mélangée à l'huile d'olive, et attribuer à l'huile d'œillette ce qui n'est dû qu'à l'huile de noix.

L'élévation température produite par l'acide sulfurique peut être très utile dans la détermination de la nature de l'huile. Elle n'est que de 74°,5 pour l'huile d'œillette; pour l'huile de noix, l'élévation de température est de 101°.

Les caractères que nous avons indiqués comme spéciaux à l'huile d'œillette (densité par l'élaïomètre Gobley, formation du chapelet) ne sont pas suffisants pour caractériser l'huile d'œillette quand elle se trouve en petites quantités dans l'huile d'olive. On ne peut employer l'élaïomètre que pour une détermination quantitative une fois que la nature de l'huile a été reconnue. Cette détermination peut aller jusqu'à 2 pour 100 de la quantité d'huile d'œillette introduite (degré 49 à l'élaïomètre).

La formation du chapelet fournit un caractère utile mais pas assez précis. Dans un mélange d'huile d'olive et d'œillette (5 pour 100 de cette dernière), au bout d'une demi-heure après l'agitation on constate la présence de quelques bulles à la partie supérieure du liquide agité, mais cette formation de bulles dépend du temps et de la violence de l'agitation, le phénomène ne devient net que quand la proportion d'huile d'œillette atteint 20 à 30 pour 100. D'autres huiles visqueuses peuvent d'ailleurs produire le même résultat.

M. Fauré a fait des expériences sur le temps nécessaire pour la solidification de l'huile d'olive pure ou mélangée à l'huile d'œillette ou à l'huile de noix. Il a employé 100 grammes d'huile et 3 grammes d'acide hypoazotique. En opérant de la même manière que pour le procédé Boudet, il a constaté que l'huile d'olive pure mettait 56 minutes à se solidifier.

L'huile d'olive avec	5 pour 100	d'huile	d'œillette	1h30m
—	10	—	—	2h25
—	20	—	—	4h5
—	50	—	—	11h20
—	5 pour 100	d'huile	de noix	1h25
—	10	—	—	1h48
—	20	—	—	2h27
—	50	—	—	5h10

Mais ce procédé qui peut rendre des services lorsqu'on connaît la nature de l'huile employée ne peut pas fournir de résultats qualitatifs. Au point de vue de l'analyse qualitative, on pourrait en effet confondre une huile contenant 10 pour 100 d'œillette avec une autre contenant 20 pour 100 de noix, le temps nécessaire à la solidification étant le même pour les deux cas.

Le procédé Fauré (emploi des alcalis) peut servir dans une certaine mesure à déterminer la nature de l'huile.

Avec l'huile d'œillette on aura une coloration jaune pâle, la masse solidifiée en grume peu épaisse.

Avec l'huile de noix, la coloration est d'un blanc gris, la masse plus épaisse, tout en conservant l'aspect grenu.

L'huile d'olive prend une couleur jaunâtre, il se forme des grumeaux épais et unis.

En résumé, l'emploi de toutes ces réactions réunies peut servir à déterminer la nature de l'huile mélangée à l'huile d'olive. Il faut tenir compte dans cette détermination de l'odeur caractéristique qu'une faible quantité d'huile de noix communique à l'huile d'olive qui la contient. Les procédés que nous avons indiqués devront, comme nous l'avons dit pour les huiles de sésame, d'arachide et de coton, être employés comparativement sur l'huile suspecte, sur les huiles de noix et d'œillette pures et en mélange avec l'huile d'olive en proportions connues.

§ II. — DÉTERMINATION QUANTITATIVE.

La nature de l'huile étant connue, soit, par exemple, l'huile de coton, on devra déterminer la proportion de la falsification. On emploiera dans ce but les méthodes colorimétriques. Pour cela, on prépare une série d'huiles types. La première sera l'huile d'olive pure ; la seconde, de l'huile d'olive contenant 5 pour 100 d'huile de coton ; d'autres avec 10 pour 100, 15 pour 100, 20 pour 100, etc. On fera avec chacun de ces types les mêmes réactions qu'avec l'huile suspecte, et on rapprochera l'intensité de la coloration de cette dernière de celle des types pris comme points de comparaison. Si la coloration est identique à celle qu'on a obtenue avec l'huile contenant 20 pour 100 d'huile de coton, on pourra conclure que l'huile incriminée contient entre 15 et 25 pour 100 d'huile de coton, mais il faut répéter les essais de coloration avec les diverses réactions que nous avons données. Ces essais multipliés donneront une garantie plus grande de l'approximation à laquelle on peut atteindre.

On emploiera encore les procédés aréométriques, qui donneront la densité des

huiles, comparées à celles de l'huile d'olive pure. Ce mode de mesure a une valeur très grande en raison des différences de densité qui existent entre les huiles d'olive et celles de coton, de sésame, de noix et d'œiliette.

On peut encore avoir recours à la saturation des acides gras par le brome. Les huiles d'olive mélangées à l'huile de coton, de sésame et surtout d'œillette absorbent une plus forte proportion de brome que l'huile d'olive seule. La différence entre les quantités absorbées peut servir de mesure aux proportions relatives de ces huiles.

§ 12. — DEGRÉ DE CERTITUDE PAR RAPPORT A LA DÉTERMINATION QUALITATIVE.

Ainsi qu'on l'a vu plus haut, les réactions des huiles ne se produisent avec netteté que lorsque celles-ci existent au delà d'une certaine proportion dans le mélange avec l'huile d'olive; il convient de déterminer la limite de l'indécision et de la certitude.

Huile de sésame. — Lorsqu'une huile d'olive contient 5 pour 100 d'huile de sésame, les réactions de cette dernière sont déjà très accentuées, notamment :

1° Avec le réactif Cailletet;
2° Avec le procédé Audoynaud n° 1;
3° Avec l'acide sulfurique concentré;
4° Avec l'acide chlorhydrique et le sucre.

Au-dessus de la proportion de 5 pour 100 on peut déjà affirmer la falsification de l'huile d'olive par l'huile de sésame. Cependant, afin d'éviter, en tout état de cause, une interprétation hasardée, il convient de n'affirmer la falsification par l'huile de sésame que lorsque l'huile essayée accuse des réactions correspondant à 8 ou 10 pour 100 d'huile de sésame dans le mélange.

Huile de coton. — Les réactions de l'huile de coton commencent également à être sensibles lorsque cette huile se trouve dans la proportion de 5 p. 100 :

1° Avec le réactif Cailletet;
2° Avec le procédé Audoynaud n° 1;
3° Avec l'acide sulfurique.

Ces trois réactions cependant sont, avec cette proportion d'huile, moins accentuées qu'avec l'huile de sésame.

On emploiera alors :

4° Le réactif Bechi, qui est d'une sensibilité telle qu'il accuse déjà, avec la plus grande netteté, la présence de quantités d'huile de coton inférieures à 5 pour 100.

Cependant la prudence poussée jusqu'au scrupule, comme on est en droit de l'exiger d'un expert, conseille de n'affirmer la falsification par l'huile de coton que lorsque la proportion de cette dernière est au moins de 6 à 8 pour 100.

Huile d'arachide. — Quant à l'huile d'arachide, elle n'est pas accusée aussi net-

tement par les méthodes colorimétriques, à moins que sa proportion n'atteigne 15 à 20 pour 100. Le procédé Cailletet, le procédé Audoynaud n° 1, sont un peu plus sensibles que l'acide sulfurique; mais les cristaux d'arachide de potasse qui se forment dans l'huile saponifiée peuvent servir à reconnaître la présence de l'huile d'arachide, quand celle-ci se trouve dans une proportion supérieure à 5 pour 100. Cependant il convient de n'affirmer la présence de l'huile d'arachide dans l'huile d'olive que lorsque la première se trouve dans la proportion de plus de 10 pour 100.

Huile d'œillette. — Pour l'huile d'œillette, les réactions colorimétriques avec l'acide sulfurique ne commencent à être sensibles que lorsque cette huile existe dans la proportion de 20 pour 100; le procédé Cailletet donne de meilleurs résultats; 10 pour 100 d'huile d'œillette sont reconnus par son emploi. L'élaïomètre peut indiquer 5 pour 100 d'huile d'œillette.

Huile de noix. — Le procédé Cailletet permet de reconnaître la présence de 5 pour 100 d'huile de noix; l'acide sulfurique est moins sensible : 10 pour 100 d'huile de noix sont décelés par son emploi.

§ 13. — DEGRÉ DE CERTITUDE AU POINT DE VUE DE L'ÉVALUATION QUANTITATIVE.

L'examen comparé, par les méthodes colorimétriques, permet de déterminer approximativement la proportion d'huiles étrangères, et il est possible, par la comparaison avec des huiles types, de préciser à environ 5 pour 100 près la quantité d'huile de coton, d'huile de sésame, de noix. Pour l'huile d'arachide, ce n'est qu'à 10 pour 100 près que l'évaluation peut se faire. La densité permet également une évaluation approximative à 10 pour 100 à peu près. Il en est de même de l'absorption par le brome.

L'élaïomètre permet de déterminer à 5 pour 100 près l'huile d'œillette dans l'huile d'olive.

L'emploi du procédé Boudet indique la présence de 5 pour 100 d'huile de noix.

CHAPITRE IX

ANALYSE DU VIN

L'analyse du vin se borne le plus souvent au dosage de l'alcool, de l'extrait sec et à l'examen de la matière colorante. Dans bien des cas cependant il est bon de compléter l'analyse par la détermination de la crème de tartre, de l'acide tartrique libre, du sucre, de l'acidité totale, des alcalis contenus dans les cendres, de la glycérine, de l'acide succinique et du tannin. Nous avons donné les méthodes des auteurs les plus autorisés, notamment celles qui sont décrites dans les ouvrages de M. A. Gautier, de M. Cazeneuve et dans les documents du Laboratoire municipal de Paris. Nous avons cependant souvent apporté à ces procédés des modifications que nous avons reconnues utiles.

§ 1. — DOSAGE DE L'ALCOOL.

Pour prendre le titre alcoométrique d'un vin, il faut isoler l'alcool par la distillation. On a reconnu qu'en distillant du vin, le premier tiers du liquide qui a passé à la distillation a entraîné tout l'alcool. Voici comment on opère :

On mesure 225 centimètres cubes du vin à essayer ; on l'introduit dans un ballon de 500 centimètres cubes, que l'on adapte à un réfrigérant et on distille en recueillant les 75 premiers centimètres cubes. On mélange le liquide distillé et on y plonge un alcoomètre de Gay-Lussac et un thermomètre. On fait la correction de température en retranchant 0,2 du degré alcoolique lu, pour chaque degré de température au-dessus de 15°, et en ajoutant 0,2 pour chaque degré au-dessous de 15°. Il suffit alors de diviser par 3 le titre alcoolique trouvé pour avoir la quantité d'alcool pour 100 du vin à essayer.

Dans le cas des vins dont le titre alcoolique dépasse 20 à 22°, il faut distiller non plus le tiers du liquide, mais la moitié.

L'*appareil de Salleron*, basé sur ce principe, peut être avantageusement employé, surtout lorsqu'on ne dispose que de petites quantités de vin. Cet appareil se compose d'une chaudière A (fig. 64), d'un serpentin R, reliés entre eux par un tube métallique T ; d'une éprouvette de petite dimension (60 à 80 centimètres cubes),

qui porte deux traits de jauge : l'un à la partie supérieure indiquant le volume total, l'autre à la moitié de ce premier volume, marqué $\frac{1}{2}$.

Pour faire un dosage, on verse dans l'éprouvette du vin jusqu'au trait *a*; à l'aide d'une pipette on amène exactement le niveau du liquide à ce trait et on vide le contenu de l'éprouvette dans la chaudière A en y ajoutant les eaux de lavage de l'éprouvette. On distille jusqu'à ce que le liquide recueilli dans l'éprouvette parvienne exactement au trait marqué $\frac{1}{2}$, on arrête la distillation, on remplit l'éprouvette jusqu'au trait *a* et on agite; puis on prend le degré alcoométrique et la température, dont on tient compte et dont on fait la correction. Le liquide de l'éprouvette possède ainsi le même titre alcoolique que le vin que l'on a essayé.

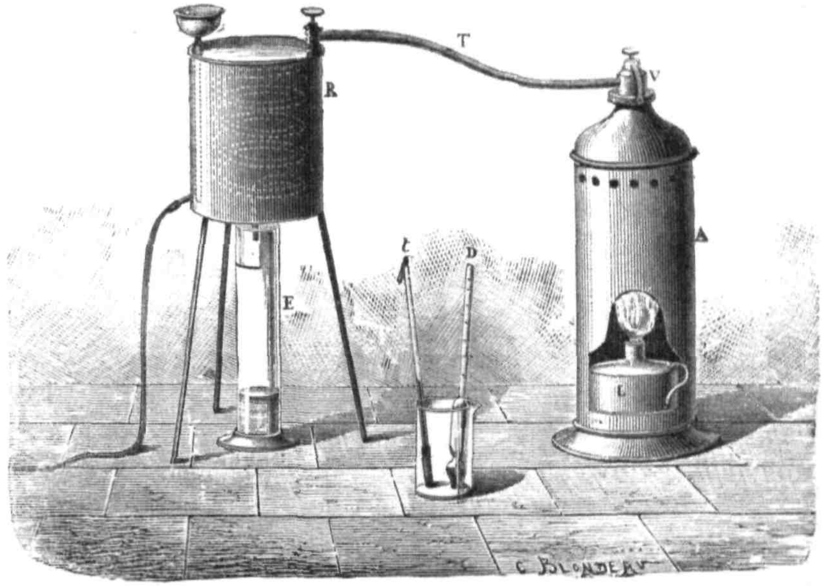


Fig. 64.

Ébullioscope de Malligand. — Cet appareil est basé sur le point d'ébullition des mélanges d'alcool et d'eau en proportions variées. Plus le mélange sera riche en alcool et plus le point d'ébullition se rapprochera de 78,5 (point d'ébullition de l'alcool pur). Un thermomètre gradué en degrés alcoométriques permet de lire directement la richesse du vin à essayer.

L'appareil se compose : 1° d'un vase en laiton F mis en communication avec un cylindre courbé en demi-cercle (fig 65); 2° d'un couvercle se vissant à la partie supérieure de la chaudière et percé de deux ouvertures : la plus étroite pour livrer passage au thermomètre coudé horizontalement, et la plus large pour y fixer le réfrigérant; 3° d'un réfrigérant R qui reçoit dans l'espace compris entre les deux cylindres l'eau nécessaire pour refroidir et condenser la vapeur alcoolique; 4° d'un

thermomètre coudé et fixe appuyé le long d'une large plaque posée de champ sur le couvercle ; contre cette plaque peut se mouvoir, le long du thermomètre, une règle plus étroite G sur laquelle se trouvent gravés les degrés alcooliques de 0° à 20 ou 25°.

Pour reconnaître la richesse alcoolique d'un vin, il faut verser de l'eau dans la chaudière F jusqu'au niveau de la bague la plus rapprochée du fond, de manière que le réservoir du thermomètre ne touche pas le liquide ; on visse le couvercle

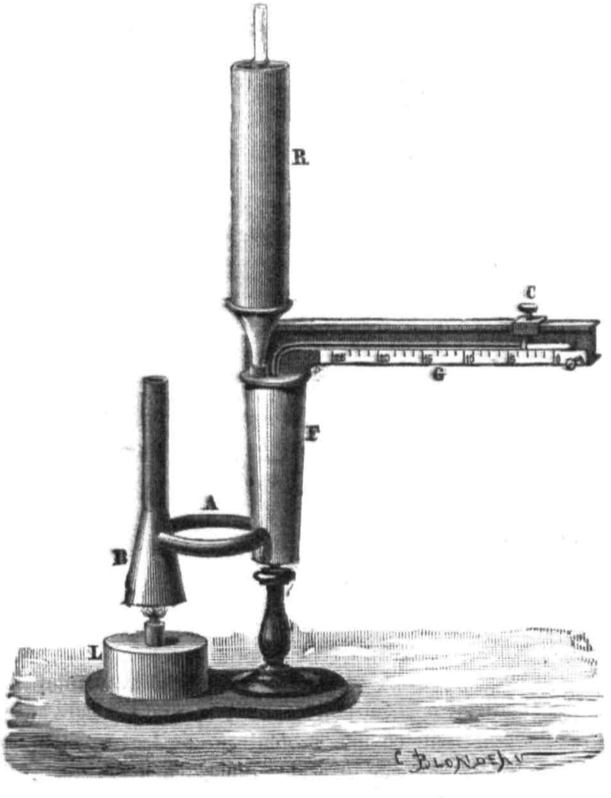


Fig. 65.

et on allume la lampe au-dessous de la cheminée B. On suit de l'œil la colonne mercurielle dès qu'elle apparaît dans la branche horizontale du thermomètre. Lorsqu'elle est parfaitement arrêtée et qu'elle semble immobile pendant quelques minutes, on dévisse le bouton qui permet à la petite règle de se déplacer, on amène le zéro de celle-ci en coïncidence avec l'extrémité de la colonne de mercure ; on revisse ensuite le bouton en ayant soin de ne pas déranger l'échelle.

Cette première opération a pour but de régler l'instrument en prenant le point d'ébullition de l'eau par rapport à la pression barométrique du moment ; une fois ce point déterminé, on peut se servir de l'appareil pendant deux ou trois heures,

mais les titrages rigoureux doivent toujours être précédés du point d'eau, qui se prend sans mettre le réfrigérant.

Ceci étant fait on vide l'eau chaude, on laisse égoutter la chaudière, on la rince avec un peu de vin et on l'emplit avec le vin à essayer jusqu'à ce qu'il arrive un peu au-dessus de la bague. On revisse le couvercle avec le thermomètre et on adapte le réfrigérant. On chauffe, et lorsque la colonne du thermomètre est bien stationnaire, on fait mouvoir le curseur C que l'on amène à l'extrémité de la colonne mercurielle. Il suffit de lire alors le degré indiqué par le curseur sur l'échelle.

Tous les vins chargés en couleur ou légèrement liquoreux doivent être coupés d'eau par moitié. Dans l'incertitude, il est toujours préférable de couper les vins à essayer.

L'emploi de cet appareil donne des résultats suffisamment approchés; l'essai a l'avantage de se faire très rapidement.

L'appareil de M. Musculus, pour l'essai des vins, est fondé sur la différence de hauteur à laquelle s'élèvent l'alcool et l'eau dans un tube capillaire. On a observé que l'eau, dans un même tube capillaire, s'élève beaucoup plus haut que l'alcool. M. Musculus a construit un *liquomètre* basé sur ce principe.

On verse dans un verre le liquide à essayer; on pose sur ce verre une petite planchette P (fig. 66) que traverse à frottement un tube capillaire gradué T. On

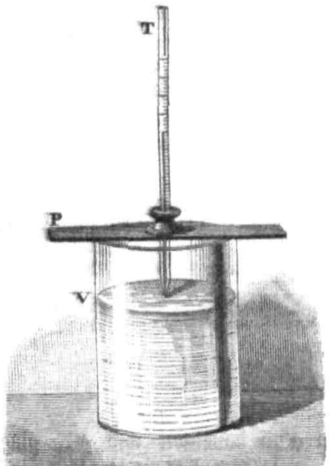


Fig. 66.

affleure l'extrémité effilée de ce tube sur la surface du liquide; on aspire le liquide par la partie supérieure du tube, puis on le laisse redescendre, et la division où il s'arrête indique le degré alcoolique cherché. Cet instrument, d'une extrême simplicité, donne avec un peu d'exercice et très rapidement des résultats assez exacts, mais il exige des précautions assez minutieuses : il faut plonger préalablement le tube dans l'eau à 15°, il faut éviter de souffler dedans, d'y introduire de la salive,

des matières grasses, etc. Si la colonne capillaire venait à être divisée par des bulles d'air on serait obligé de recommencer l'opération.

Compte-gouttes de M. Duclaux. — Si l'on mélange de l'alcool avec de l'eau, le mélange laissera écouler, par un petit orifice, plus de gouttes que l'eau pure, et le nombre de gouttes s'accroîtra à mesure que la proportion de l'alcool ajouté sera plus grande. Avec des orifices d'un même diamètre ce nombre de gouttes est invariable pour chaque proportion du mélange alcoolique, et les différences d'un mélange à l'autre sont suffisamment grandes pour que la méthode basée sur ce principe offre une assez grande exactitude.

On emploie une pipette compte-gouttes de 5 centimètres cubes dont la partie étirée est capillaire et de dimensions telles que 5 centimètres cubes d'eau pure à 15° de température donnent exactement 100 gouttes. Cette pipette (fig. 67), assujettie

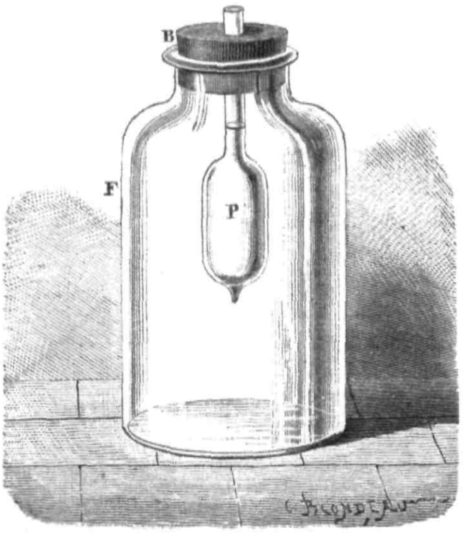


Fig. 67.

sur un flacon au moyen d'un bouchon, doit être placée bien verticalement et soustraite à toute secousse; la température de l'observation doit être notée. On remplit cette pipette avec du vin filtré; on fait écouler celui-ci en comptant le nombre de gouttes, d'après lequel on évalue la richesse alcoolique du vin au moyen de tables construites pour diverses températures.

La présence dans le vin de substances d'un poids moléculaire élevé, comme l'éther acétique, l'alcool propylique, l'alcool butylique, etc., exercent cependant, bien qu'elles ne s'y trouvent qu'à l'état de traces, une influence appréciable, ce qui peut diminuer un peu la précision de la méthode.

Voici la table construite par M. Duclaux pour le dosage de l'alcool dans les vins.

Richesse alcoolique du vin d'après le nombre de gouttes donné par la pipette, l'eau pure donnant 100 gouttes à 15°.

ALCOOL POUR CENT	TEMPÉRATURES							
	5°	7°,5	10°	12°,5	15°	17°,5	20°	22°,5
	gouttes	gouttes	gouttes	gouttes	gouttes	gouttes	gouttes	gouttes
Vin à 3 p. 100 . . .	117	117,5	118	119	119,5	120,5	122	123
— 4 — . . .	121	121,5	122,5	123	124	125	126,5	127,5
— 5 — . . .	125	125,5	126	127	128,5	129,7	130,5	132
— 6 — . . .	128,5	129,5	130,5	131,5	132,5	134	135	136,5
— 7 — . . .	132,5	133,5	134,5	136	137	138	139,5	141
— 8 — . . .	136,5	138	139	140	141	142,5	144	145,5
— 9 — . . .	141	142	143	144	145,5	147	148,5	150
— 10 — . . .	144,5	145,5	147	148	149,5	151	152,5	154
— 11 — . . .	148,5	149,5	150,5	152	153,5	155	156,5	158
— 12 — . . .	151,5	153	154,5	156	157,5	159	160,5	162
— 13 — . . .	155,5	157	158,5	160	161,5	163	165	166
— 14 — . . .	159,5	161	162,5	164	165,5	167	168,5	170
— 15 — . . .	163	164,5	166	167,5	169	170,5	172	174

§ 2. — DÉTERMINATION DE L'EXTRAIT SEC.

Les nombres que l'on trouve pour le résidu de l'évaporation sont fort différents, suivant que l'on opère la dessiccation du vin dans le vide ou bien au bain-marie à 100°. La dimension des vases et la matière qui les compose ont aussi une grande influence sur les résultats.

Extrait sec à 100°. — On peut se servir de petits vases cylindriques en platine, à fond plat (diamètre 70 millimètres, hauteur 25 millimètres), dans lesquels on introduit, au moyen d'une pipette, 25 centimètres cubes de vin. Les vases, numérotés et tarés, sont placés sur des grilles qui affleurent exactement l'eau d'un grand bain-marie à niveau constant.

Lorsque l'évaporation est faite, on pèse les capsules et on les remet au bain-marie pour voir si le poids reste constant ; quand elles ne varient plus sensiblement de poids, au bout de sept heures environ, les extraits sont retirés, mis à refroidir dans un dessiccateur à acide sulfurique, puis pesés rapidement.

L'extrait des vins naturels est acide. Les matières volatiles et une partie de la glycérine ont été chassés par cette opération, qu'il est important de faire toujours dans les mêmes conditions. La quantité d'extrait trouvée peut varier quand les vins sont altérés ; c'est là une cause d'erreur qu'il importe de signaler.

L'extrait obtenu dans le vide donne d'utiles indications ; on peut le déterminer dans des vases cylindriques en verre, à fond plat, de 55 millimètres de

diamètre et 15 millimètres de hauteur (fig. 68), dans lesquels on met 10 centimètres cubes de vin. Les vases sont placés pendant quatre jours en présence d'acide sulfurique, sous une cloche dans laquelle on maintient le vide. L'opération se termine en laissant pendant un jour encore, jusqu'à poids absolument constant, les

Fig. 68.

capsules dans le vide parfaitement sec, obtenu en substituant l'acide phosphorique anhydre à l'acide sulfurique Dans cette opération la glycérine est restée en entier dans le résidu, tandis que dans la dessiccation prolongée à 100° elle a été éliminée. La différence entre les poids de l'extrait sec dans le vide et celui de l'extrait sec à 100° donne une indication sur la teneur du vin en glycérine.

§ 3. — ANALYSE DES CENDRES.

Dosage des cendres. — L'extrait à 100° obtenu dans la capsule de platine peut servir à la détermination des cendres ; après la pesée on le dessèche complètement dans une étuve à 120° pour chasser la glycérine. On incinère le résidu d'abord sur un bec Bunsen, puis au moufle, au rouge faible. On laisse refroidir et on pèse. On rapporte les cendres à un litre. L'examen des cendres se fait par les méthodes ordinaires de l'analyse qualitative, séparément sur la partie soluble et sur la partie insoluble.

Dosage de l'alcali dans les cendres. — On évapore et on incinère le résidu de distillation, obtenu après le dosage de l'alcool, puis on traite les cendres par un peu d'eau chaude, on filtre et on lave. Cette solution est additionnée de 10 centimètres cubes d'acide titré normal, porté à l'ébullition un instant dans un ballon pour chasser l'acide carbonique ; après avoir ajouté du tournesol on titre avec une liqueur de potasse. On connaît la teneur de l'acide titré en acide monohydraté.

Soit N le volume de potasse nécessaire pour saturer 10 centimètres cubes d'acide et N′ le volume qu'il faut employer pour saturer après le traitement des cendres. $\frac{N - N'}{N}$ multiplié par la quantité réelle de potasse (KaO) qui saturerait 10 centimètres cubes de l'acide employé, donne la quantité de potasse contenue dans le volume de vin sur lequel on a opéré, car tout l'alcali soluble contenu dans le vin peut être regardé comme étant de la potasse.

§ 4. — RECHERCHE DU PLATRAGE

Dosage du plâtre par la pesée — On mesure 100 centimètres cubes du vin à essayer, que l'on place dans un ballon de 200 centimètres cubes ; on ajoute 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on fait bouillir et on verse 20 centimètres cubes de chlorure de baryum à 10 pour 100. L'ébullition est maintenue encore quelques minutes ; on filtre et on lave rapidement le précipité de sulfate de baryte à l'eau bouillante, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus la réaction des chlorures. Le précipité est incinéré dans une capsule de platine ; avant de le peser on le traite par deux gouttes d'acide azotique et une goutte d'acide sulfurique, après quoi on le porte au moufle et on en prend le poids. Le résultat est exprimé, par le calcul, en sulfate de potasse et rapporté à un litre.

Dosage par les liqueurs titrées. — Ce procédé permet d'évaluer avec une approximation suffisante le degré de plâtrage des vins.

On emploie une solution titrée renfermant 5gr,608 de chlorure de baryum et 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique par litre. Cette liqueur est préparée de manière à éviter les calculs des résultats.

Dans un tube à essai on verse 20 centimètres cubes de vin et 5 centimètres cubes de liqueur barytique.

Dans un autre tube on verse également 20 centimètres cubes de vin, mais 10 centimètres cubes de solution de baryte.

Après 24 heures de repos on regarde s'il s'est produit un trouble ou un précipité ; dans le cas affirmatif, on filtre, et dans la liqueur filtrée on observe si une nouvelle addition de chlorure de baryum produit encore un précipité.

Si la liqueur filtrée du premier tube précipite par le chlorure de baryum, et que celle du second ne précipite plus, le degré de plâtrage est compris entre 1 et 2 grammes de sulfate de potasse par litre de vin.

Si la liqueur filtrée du deuxième tube donne un précipité, on conclut que le plâtrage est supérieur à 2 grammes.

On peut pousser l'approximation plus loin par la liqueur titrée du chlorure de baryum et doser le sulfate de potasse à 1 décigramme près, en multipliant le nombre des tubes dans lesquels on fait agir, sur des quantités de vin identiques aux précédentes, des quantités de liqueur barytique graduées de demi-centimètres cubes, et en observant le tube dans lequel le liquide filtré ne précipite plus.

§ 5. — DOSAGE DES ACIDES.

Dosage de l'acidité totale. — La méthode proposée par M. Pasteur consiste à neutraliser 10 centimètres cubes de vin par de l'eau de chaux, dont le titre a été déterminé avec de l'acide sulfurique décime. L'indice de la neutralisation est donné par le changement de coloration que subit le vin et par l'apparition d'un

trouble floconneux : la liqueur filtrée doit présenter une teinte grise : si on avait ajouté trop peu ou trop de chaux elle serait violacée ou verte.

La matière colorante des vins purs peut servir d'indicateur pour le titrage par la chaux : les matières colorantes artificielles ne se comportent pas de cette manière. Dans le cas où la présence de ces matières serait constatée il est plus sûr de diluer 10 centimètres cubes de vin dans 200 centimètres cubes d'eau et de faire le titrage en teintant le vin par du tournesol d'orcine. On exprime l'acidité totale du vin en acide sulfurique (SO^4HO) en rapportant à un litre de vin.

Dosage des acides volatils. — On sature 50 centimètres cubes de vin par de l'eau de chaux, on chasse l'alcool en évaporant jusqu'à moitié du volume primitif du vin, et à ce résidu on ajoute un excès d'acide phosphorique sirupeux. On distille à sec ce mélange acide et on titre le liquide distillé au moyen d'eau de chaux. On obtient ainsi la totalité des acides volatils, soit que ceux-ci se trouvent dans le vin à l'état libre ou à l'état combiné.

Dosage des acides volatils libres. — On distille jusqu'à sec 50 centimètres cubes de vin. Le liquide alcoolique distillé est additionné d'eau de chaux en quantité connue et en excès, puis on chasse l'alcool en faisant bouillir jusqu'à réduction du volume à moitié. On ajoute alors 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré au $\frac{1}{10}$ et on achève la saturation par l'eau de chaux. Le volume total de cette dernière, diminué du volume nécessaire à la saturation de l'acide sulfurique seul, donne la quantité d'eau de chaux équivalente à l'acide volatil et en permet le calcul.

Cette acidité dite volatile est retranchée de l'acidité totale déterminée plus haut, la différence donne l'acidité due aux acides fixes.

§ 6. — DOSAGES DE LA CRÈME DE TARTRE ET DE L'ACIDE TARTRIQUE LIBRE (PROCÉDÉS DE MM. BERTHELOT ET DE FLEURIEU).

Dosage de la crème de tartre. — On verse dans un matras 20 centimètres cubes d'un mélange à volumes égaux d'alcool absolu et d'éther pur, on bouche, on agite et on laisse déposer pendant 48 heures. On décante alors le liquide sur un petit filtre rond, sans plis, on lave le précipité dans le matras même, avec de petites quantités du mélange d'alcool et d'éther, qu'on jette sur le filtre, en cherchant à entraîner le moins possible du précipité ; on continue ces lavages jusqu'à ce que la liqueur filtrée soit neutre au papier tournesol sensible ; on jette alors le filtre égoutté dans le matras où se trouve la crème de tartre insoluble ; on ajoute de l'eau distillée chaude pour faire la dissolution. On détermine ensuite dans le matras même, sans se préoccuper du papier du filtre, le titre acide du bitartrate au moyen d'une solution de baryte, titrée de telle sorte qu'elle sature le cinquième de son volume environ d'une solution aqueuse de bitartrate de potasse, préparée à froid : 100 parties de baryte correspondent à 245,9 parties de bitartrate de potasse. Il convient d'ajouter par litre de vin 0gr,2 au bitartrate trouvé, comme correction,

pour tenir compte de la crème de tartre entraînée par les lavages ou perdue dans les manipulations.

Lorsque le vin contient des quantités sensibles de chaux il faut, avant de procéder à ce dosage, éliminer la chaux en ajoutant un peu d'acétate de soude et d'oxalate d'ammoniaque. Après avoir séparé l'oxalate de chaux par la filtration, on ramène le vin au volume primitif.

Le dosage de la crème de tartre s'exécute plus rapidement en évaporant 200 centimètres cubes de vin jusqu'à l'apparition d'une pellicule cristalline et concentration en sirop; on abandonne au repos pendant 24 heures. La crème de tartre s'est déposée sous forme cristalline. On ajoute 10 centimètres cubes d'une solution de crème de tartre dans l'eau, saturée à froid; on délaye et on jette sur un filtre. On la lave quatre fois avec 5 centimètres cubes de la solution saturée de bitartrate. Les cristaux de crème de tartre exprimés fortement entre plusieurs doubles du papier sont détachés ensuite du filtre et pesés après dessiccation.

Dosage de l'acide tartrique libre. — On prend 50 centimètres cubes de vin, on en sature 10 centimètres cubes avec de la potasse, puis on les mélange avec les 40 autres centimètres cubes. On prélève un cinquième du liquide ainsi obtenu, et on l'agite avec 50 centimètres cubes d'un mélange à parties égales d'alcool et d'éther. On termine l'opération comme il a été dit à propos du dosage de la crème de tartre. La quantité d'acide tartrique que l'on trouve dans la crème de tartre, en plus de celle que l'on avait obtenue sans addition de potasse, correspond à la moitié environ de l'acide tartrique libre renfermé dans le vin.

§ 7. — DOSAGE DU SUCRE.

La détermination du sucre dans le vin peut se faire soit par la liqueur de Fehling, soit encore par fermentation.

Dosage par la liqueur de Fehling. — On mesure 100 centimètres cubes de vin, dont on chasse l'alcool par l'ébullition; on laisse refroidir et on ajoute 10 centimètres cubes de sous-acétate de plomb. Après agitation on rétablit le volume primitif de 100 centimètres cubes avec de l'eau et on filtre sur un filtre à plis. Le liquide filtré, introduit dans une burette, est titré par décoloration, au moyen de 5 centimètres cubes de liqueur de Fehling.

Dosage par fermentation. — On prend 200 centimètres cubes de vin, on évapore rapidement pour réduire le volume au quart; on précipite par le sous-acétate de plomb, on filtre et on lave le précipité; l'excès du sel de plomb dans la liqueur filtrée, à laquelle on a réuni les eaux de lavage, est précipité par un très léger excès d'acide sulfurique dilué; on chauffe pour rassembler le précipité; on filtre et on lave. La liqueur filtrée est introduite dans un matras et neutralisée presque complètement par un alcali; puis on ajoute 1 ou 2 grammes de levure fraîche.

Le matras est fermé par un bouchon qui porte deux tubes : le premier plonge

par son extrémité inférieure dans le liquide, tandis que sa partie supérieure est fermée par un tube en caoutchouc et un bout de baguette de verre ; le second tube, qui sert au dégagement de l'acide carbonique, affleure d'un côté la partie inférieure du bouchon, de l'autre il communique avec un tube à ponce sulfurique, destiné à retenir l'humidité qui pourrait être entraînée avec l'acide carbonique.

Le matras ainsi chargé est pesé avec son tube desséchant, puis placé pendant au moins 48 heures dans une étuve à 30°. Au bout de ce temps la fermentation est terminée, on chauffe le liquide jusqu'à 50 degrés afin d'expulser l'acide carbonique qu'il retient en dissolution, puis on retire le bout de baguette de verre et on fait passer lentement un courant d'air sec à travers l'appareil pour entraîner les dernières traces d'acide carbonique. On reprend le poids du matras, la différence de poids fait connaître la quantité d'acide carbonique dégagé, à l'aide de laquelle il est facile de calculer la proportion du sucre renfermé dans le vin essayé, sachant qu'une partie d'acide carbonique correspond à 2,16 parties de sucre interverti.

§ 8. — DOSAGE DE LA GLYCÉRINE.

Le procédé de M. Pasteur donne de bons résultats. On décolore par le noir animal 250 centimètres cubes de vin, puis on les évapore doucement à 60 ou 70°, jusqu'à ce que le volume soit réduit à 100 centimètres cubes; on sature alors par une petite quantité de chaux éteinte et on termine l'évaporation dans le vide sec; on traite le résidu à plusieurs reprises par un mélange de 1 partie d'alcool à 92° et 1,5 partie d'éther à 62°. On filtre la liqueur, puis on l'évapore lentement, on la dessèche dans une capsule tarée et l'on pèse le résidu, qui est de la glycérine presque pure (elle ne contient pas plus de 1 à 1,5 pour 100 de matières étrangères).

On peut faire absorber le liquide par de la pierre ponce sèche afin de multiplier les surfaces d'évaporation et de dissoudre plus aisément la glycérine.

Le dosage de la glycérine peut encore se faire de la manière suivante, employée au laboratoire municipal de Paris. On sature 250 centimètres cubes de vin par de l'eau de baryte; on y ajoute du sable lavé et calciné et on évapore dans le vide sec. L'extrait obtenu, bien divisé par le sable, est complètement épuisé par un mélange à volumes égaux d'alcool absolu et d'éther pur. La solution alcool-éthérée est placée dans une capsule, évaporée dans le vide, où elle abandonne un mélange de glycérine, de matières extractives et de traces de matières minérales. Ce résidu est introduit dans une nacelle en platine; on lave la capsule avec un peu d'alcool qu'on verse dans la nacelle. Celle-ci est placée dans le vide, évaporée sur l'acide sulfurique, puis sur l'acide phosphorique, jusqu'à ce que le poids de la nacelle ne change plus; on note ce dernier poids. La nacelle est alors introduite dans un tube, dans lequel on fait le vide, en même temps qu'on chauffe à 120° le bain d'huile qui l'entoure. Dans ces conditions, toute la glycérine distille; on retire la nacelle, on laisse refroidir dans le dessiccateur et l'on pèse; la perte de poids indique exactement la quantité de glycérine contenue dans 250 centimètres cubes de vin; pour ramener au litre, il suffit de multiplier le chiffre trouvé par 4.

Quand on a affaire à un vin plâtré, ce procédé doit être modifié de la manière

suivante : le vin est concentré dans le vide; le résidu est repris par l'alcool et la solution alcoolique est traitée par l'acide hydrofluosilicique, qui précipite la potasse; après un repos de vingt-quatre heures, on filtre, on sature par l'eau de baryte et l'on termine comme ci-dessus.

§ 9. — DOSAGE DE L'ACIDE SUCCINIQUE (PROCÉDÉ DE M. PASTEUR).

On évapore très lentement au bain-marie, à consistance d'extrait, un volume mesuré du vin, soit 500 centimètres cubes et on épuise le résidu avec de l'alcool éthéré. On filtre les liqueurs éthéro-alcooliques réunies, puis on les évapore d'abord au bain-marie et ensuite dans le vide. On ajoute de l'eau de chaux au résidu et l'on reprend par un mélange d'alcool et d'éther. Il reste du succinate de chaux insoluble, que l'on purifie en le faisant digérer pendant vingt-quatre heures avec de l'alcool à 80°, puis on le filtre sur un filtre taré et on le pèse.

On peut aussi procéder de la manière suivante pour doser l'acide succinique dans le vin. On mélange 250 centimètres cubes de vin avec du sable et on évapore dans le vide. La masse ainsi obtenue est épuisée par l'éther absolu ; il faut employer en plusieurs fois 200 à 250 centimètres cubes d'éther et continuer l'épuisement tant que l'éther a une réaction acide; on filtre, on laisse évaporer spontanément jusqu'à siccité, à l'abri de la poussière; l'acide succinique se dépose sous forme de petits cristaux. On détermine l'acidité de ces cristaux, après les avoir dissous dans l'eau; on multiplie le chiffre trouvé par 4 et on exprime le résultat en acide succinique.

§ 10. — DOSAGE DU TANNIN.

On prépare une solution de 1 gramme de tannin chimiquement pur dans 200 centimètres cubes d'eau, et d'autre part une solution de gélatine telle que 10 centimètres cubes environ de cette dernière soient précipités par 20 centimètres cubes de la première, correspondant à $0^{gr},1$ de tannin.

Pour fixer le titre on mesure exactement 20 centimètres cubes de la solution de tannin, on l'étend de deux fois son volume d'eau distillée, puis on y ajoute 20 à 25 gouttes d'acide chlorhydrique et quelques centimètres cubes d'une bouillie épaisse de sulfate de baryte dans l'eau. Cette addition de sulfate de baryte a pour but de favoriser le départ du tannate de gélatine. On verse la solution de gélatine, à l'aide d'une burette graduée en dixièmes de centimètre cube, dans la solution de tannin; l'indice de la fin de la réaction est indiqué de la manière suivante. Sur une feuille de papier noir glacé on place deux lamelles de verre; sur l'une on dépose des gouttes de solution de tannin, sur l'autre des gouttes de la solution de gélatine, et lorsqu'une goutte du liquide mis en expérience ne donne plus de précipité ou de louche sur aucune des gouttes placées sur les lamelles, on lit et on note le nombre de divisions employées. Connaissant ainsi le titre de la solution de gélatine par rapport au tannin, on peut opérer de la même façon sur 50 centi-

mètres cubes de vin, sans ajouter d'eau, et en ayant soin de n'y pas mettre plus de 25 gouttes d'acide chlorhydrique.

On peut encore doser le tannin dans les vins, soit par le procédé de M. Aimé Girard, soit par la décoloration du permanganate de potasse. Ces divers procédés sont décrits au chapitre consacré au dosage du tannin.

§ 11. — DÉTERMINATION DU POUVOIR COLORANT ET DE LA NUANCE DES VINS.

Les vins rouges contiennent le plus souvent trois matières colorantes diverses : 1° une substance jaune qui résiste très longtemps à l'oxydation et persiste presque indéfiniment dans les vins. C'est elle qui communique aux vins vieux cette teinte pelure d'oignon qui s'accentue de jour en jour à mesure que le vin vieillit ; 2° une matière colorante rouge ou œnoline, presque commune à tous les cépages ; 3° une matière colorante bleue que l'on trouve principalement dans les vins d'Espagne, du Roussillon et du midi de la France. On lui donne le nom d'œnocyanine (A. Gautier).

On peut apprécier l'intensité comparative des couleurs des vins en se servant d'un colorimètre, comme par exemple celui de Duboscq ; il faut pour cela employer des vins d'origine connue comme termes de comparaison.

Mais il faut non seulement mesurer l'intensité de la couleur d'un vin, mais encore apprécier sa teinte exacte ou plutôt le ton de sa coloration.

Le *chromatomètre de M. Andrieux* permet de faire cette détermination. Ce polarimètre d'une nouvelle espèce donne un double résultat. La rotation du disque correspondant à un analyseur qui donne, sous forme de degrés, c'est-à-dire d'une façon absolue et que l'on peut toujours reproduire aisément, la nature de la teinte du vin qu'on examine : la rotation du disque sur lequel est inscrite l'épaisseur du vin fait connaître l'intensité de cette teinte. On détermine donc à la fois avec cet instrument et le ton exact de la couleur des vins et leur coefficient de coloration.

L'appareil de M. Andrieux n'est pas encore entré dans la pratique à cause de sa complication et de son prix élevé.

Le vino-colorimètre de Salleron est un instrument beaucoup plus simple et d'un maniement plus facile, avec lequel on peut déterminer la nuance et le pouvoir colorant des vins rouges.

M. Salleron, pour construire son vino-colorimètre, a pris comme terme de comparaison les gammes chromatiques établies par M. Chevreul pour apprécier et classer les variétés des teintes de toutes les couleurs connues. Il a constaté ainsi que les vins les plus violets atteignent le point de la gamme des couleurs franches que M. Chevreul appelle le violet-rouge. Les vins vieux les plus passés descendent jusqu'au 3ᵉ rouge de la même gamme. Entre et y compris ces deux couleurs, violet rouge et 3ᵉ rouge des couleurs franches, il existe dix numéros intermédiaires, auxquels M. Chevreul a donné les noms suivants : violet-rouge ; 1ᵉʳ violet-rouge, 2ᵉ, 3ᵉ, 4ᵉ et 5ᵉ violet-rouge ; rouge ; 1ᵉʳ rouge, 2ᵉ et 3ᵉ rouges. Ces dix couleurs, qui composent une véritable gamme vino-colorimétrique, ont servi à M. Salleron,

non seulement à dénommer toutes les colorations des vins, mais encore à déterminer leurs intensités, et à cet effet il a fait teindre une série de rubans de satin de soie rigoureusement échantillonnés d'après les types de la gamme chromatique et dont chacun reproduit exactement un des numéros de cette gamme. Il a ensuite collé sur une bande de carton des disques découpés dans ces rubans en les disposant les uns au-dessus des autres, depuis le violet-rouge jusqu'au 3e rouge, et à côté de ces mêmes disques il a collé une autre série de disques semblables en satin parfaitement blanc.

La gamme vino-colorimétrique ainsi établie, on dispose sur un support B incliné à 43° (fig. 69), une lunette L, composée d'un godet en cuivre argenté à fond de

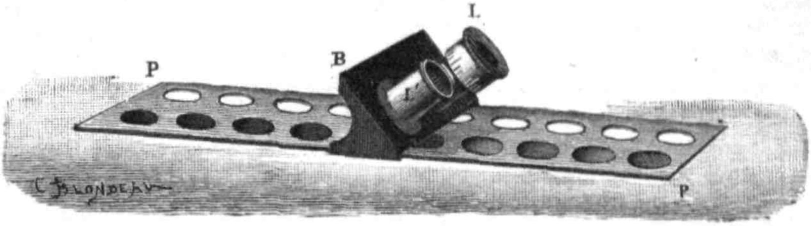


Fig. 69.

verre, dans lequel entre un tube de même métal, fermé lui-même par un disque de verre; l'écartement des deux verres est rendu variable au moyen d'un pas de vis, de sorte qu'en versant du vin dans le godet extérieur, l'épaisseur de la couche vineuse interposée entre les deux verres est aussi variable, et elle peut être mesurée avec une grande précision. Une seconde lunette semblable L', dont les deux disques de verre sont fixes, est placée sur le même support à côté de la première et à une distance à peu près égale à celle de l'écartement des yeux.

Pour faire un essai à l'aide de cet instrument on procède de la manière suivante: on dévisse le couvercle de la lunette L, que nous appellerons le colorimètre, et l'on verse dans la capsule une petite quantité du vin à essayer (un trait gravé à l'intérieur de la capsule indique la hauteur à laquelle le liquide doit s'élever); on ferme le colorimètre en vissant le couvercle, de façon à laisser un certain espace entre les disques de verre. Cela fait, on fixe l'appareil sur son support B, en ayant soin de repérer la goupille, qui assure au colorimètre une position invariable, puis on fait glisser sous ce dernier la gamme colorée PP jusqu'à ce que l'un des disques colorés se trouve en face de la lunette L' et l'un des disques de satin blanc en face du colorimètre L; regardant alors au travers des deux lunettes en même temps, on verra, l'un à côté de l'autre, deux disques colorés, dont l'un sera formé par l'un des tons de la gamme, et l'autre par un ton rouge dû à la couche vineuse colorant le disque de satin blanc. Pour rendre l'observation plus facile, on enveloppe les deux lunettes d'un écran conique qui les protège contre la lumière extérieure.

Généralement, le disque coloré par le vin ne ressemble pas au disque de la gamme; il est trop violet ou trop rouge et, en outre, trop clair ou trop foncé; il faut obtenir leur parfaite ressemblance. Si la teinte du vin est trop intense, on enfonce le tube intérieur en vissant le couvercle, afin de diminuer l'épaisseur de

la couche vineuse interposée entre les deux verres; l'intensité de la couleur diminue d'autant. Quand elle est à peu près égale au ton de la gamme, on juge mieux de l'identité de la nuance. On fait alors glisser la gamme sous les lunettes de façon à changer le disque observé, jusqu'à ce que l'on trouve celui qui présente exactement la même couleur. Si les deux disques colorés sont absolument identiques, comme couleur et comme hauteur de ton, on note le numéro du disque coloré de la gamme qui a servi de comparaison, soit le 4e violet-rouge. On lit ensuite sur le colorimètre l'indication de son échelle; on compte d'abord sur la graduation de la capsule le nombre de traits qui se trouvent découverts; supposons qu'il y en ait 1; on écrit 100, puis on cherche quelle est la division du couvercle qui se trouve en face du trait gravé sur la capsule. Supposons que ce soit le 50e, on ajoute 50 à 100 et l'on dit alors que l'intensité colorante du vin est représentée par le chiffre 150. On abrège ces désignations en dénommant ce vin : Couleur 5e violet-rouge, intensité 150.

Si un autre vin, soumis aux mêmes épreuves, donnait la même couleur 5e violet-rouge et le chiffre 75, on en conclurait que ce dernier, ayant la même intensité que le précédent sous une épaisseur moitié moindre, est nécessairement deux fois plus coloré, puisque les intensités sont en raison inverse des épaisseurs. Donc pour obtenir le rapport entre l'intensité de la coloration de deux vins, il faut diviser leurs épaisseurs l'une par l'autre.

Les nombres fournis par le vino-colorimètre peuvent conduire, par de simples opérations arithmétiques, à la solution de quelques problèmes intéressants pour le commerce des vins, surtout quand il s'agit de faire des mélanges en conservant la même intensité de coloration.

§ 12. — MÉTHODES SUIVIES A LA STATION ŒNOLOGIQUE DE KLOSTERNEUBOURG (AUTRICHE) ET RECUEILLIES PAR M. KAYSER.

Le *poids spécifique* est déterminé à l'aide du picnomètre de Sprengel, consistant en un tube en U en verre mince dont les extrémités étirées, à diamètre inférieur inégal, sont recourbées à angle droit ; on le remplit de vin à la température de 15° jusqu'à un trait marqué ; son poids en eau étant connu une fois pour toutes, le rapport donne de suite la densité; on voit que c'est en somme la méthode du flacon de M. Regnault. Quelquefois aussi on emploie des aéromètres très exacts.

Le dosage de l'*alcool* se fait par simple distillation et à l'aide de l'alcoomètre.

Le dosage de l'*extrait* se fait à l'aide du saccharomètre; le liquide débarrassé d'alcool par distillation est ramené à son volume primitif par addition d'eau distillée; on peut encore se servir du picnomètre ou du flacon de M. Regnault.

Le dosage de l'*acidité* se fait ainsi : 10 centimètres cubes de vin sont neutralisés par une solution de potasse ou de baryte, ou d'eau de chaux préparée de manière à indiquer, par le nombre de centimètres cubes nécessaires à la neutralisation, le nombre de grammes d'acide libre contenu dans le vin; une baguette de verre,

plongée de temps à autre dans le vin et mise en contact avec du papier de tournesol neutre, sert à indiquer la neutralisation.

Le dosage du *bitartrate de potasse* se fait d'après la méthode de M. Berthelot, en agitant 10 centimètres cubes de vin avec 50 centimètres cubes d'un mélange à parties égales d'alcool et d'éther; on filtre et, après avoir chassé l'alcool et l'éther par dessiccation, on reprend par l'eau bouillante, on ajoute un peu de teinture de tournesol et on titre par une solution potassique.

L'*acide tannique* est dosé par la méthode Lœwenthal-Neubauer, à l'aide du permanganate de potasse, titré préalablement avec une solution d'indigo.

Le vin, débarrassé d'alcool, est refroidi et ramené à son volume primitif; on procède ensuite au titrage, en employant à chaque opération 10 centimètres cubes, auxquels on ajoute lentement la solution de permanganate, en ayant soin que la solution d'indigo nécessite, à elle seule, toujours l'addition de la même quantité ou mieux d'une plus grande quantité de liquide permanganique que les 10 centimètres cubes de vin; on y arrive toujours, soit en augmentant la quantité du liquide colorant, soit en diminuant celle du vin employé.

On répète la même opération, après avoir mis le vin en contact pendant un temps assez long avec du noir animal qui le prive de l'acide tannique et de la matière colorante contenus dans les 10 centimètres cubes du vin examiné.

On opère toujours sur le même volume dans un verre marqué une fois pour toutes à 3/4 de litre.

L'*acide acétique* est dosé d'après la méthode de Weigert, elle consiste à distiller 50 centimètres cubes de vin dans un matras de 250 centimètres cubes placé dans un bain-marie salé; les différentes quantités de liquide distillé sont mises de côté et remplacées chaque fois par de l'eau distillée; on recommence la distillation quatre ou cinq fois et l'on titre finalement à l'aide d'une solution de potasse caustique.

Le tube à réactifs servant à recueillir les quantités distillées est mis en communication avec une forte pompe aspirante pendant la marche de l'opération.

Dosage du sucre. — On sait que la richesse en extrait permet de juger approximativement de la richesse saccharime; si la quantité des matières extractives ne dépasse pas 3 pour 100, on décolore 100 à 150 centimètres cubes de vin par du noir animal ou de l'acétate basique de plomb; le liquide filtré sert au dosage du sucre; s'il y a plus de 3 pour 100 d'extrait, on étend préalablement d'eau de manière à ramener la quantité à 2 pour 100.

Solution de Fehling. — On en conserve les constituants séparément dans deux flacons; l'un renferme la solution cuivrique, l'autre la solution alcaline de sel de Seignette.

Le titrage a lieu dans une capsule en porcelaine: on y verse 10 centimètres cubes de chacune des deux solutions et 30 centimètres cubes d'eau; on filtre le liquide chaud à travers un triple filtre dans un tube à réactif; on refroidit vite et, après avoir ajouté quelques gouttes d'acide acétique, on examine avec le ferrocyanure de potas-

sium; on recommence et on arrive ainsi par tâtonnement à un titrage très exact du sucre, en prenant la moyenne des deux opérations qui se rapprochent le plus de la précipitation complète du sucre.

Dosage de la glycérine. — Le procédé est basé sur l'insolubilité du succinate et des sucrates de chaux dans l'alcool concentré bouillant; 100 centimètres cubes de vin dans une capsule en porcelaine sont évaporés au bain-marie au tiers; on ajoute de la chaux hydratée en quantité suffisante pour avoir une réaction faiblement alcaline et on évapore à siccité.

Le résidu sec est extrait par l'alcool concentré bouillant; on chasse l'alcool au bain-marie et on dissout son nouveau résidu par 10 à 20 centimètres cubes d'alcool absolu additionné de 15 à 50 centimètres cubes d'éther; on filtre dans un flacon très léger, taré, on évapore, on dessèche et on pèse.

Dosage des matières azotées. — 20 à 40 centimètres cubes de vin ou de moût sont évaporés à siccité dans une capsule mince en verre; on applique ensuite la méthode Will-Warentrapp-Péligot, en broyant l'extrait et la capsule avec la chaux sodée.

Dosage des cendres. — Nous ferons seulement remarquer que, lorsque la combustion du charbon n'avance pas avec facilité, il n'est pas à conseiller de continuer le chauffage, afin d'éviter les pertes en alcalis.

On jette le tout sur un petit filtre à cendres d'un poids connu et on lave le charbon à différentes reprises avec de l'eau bouillante; on calcine ensuite lentement le charbon restant avec le filtre et on ajoute finalement le liquide filtré.

Dosage de l'acide sulfureux. — 100 centimètres cubes de vin sont versés dans un ballon de 400 à 500 centimètres cubes et distillés; cette distillation a lieu dans un courant d'acide carbonique, afin d'éviter l'oxydation de l'acide sulfureux; le tube abducteur, entouré tout simplement de papier buvard maintenu humide, se rend dans un appareil à boules Péligot plongé dans un bain d'eau froide. Cet appareil à boules renferme 25 à 50 centimètres cubes d'une solution d'iode diluée (5 grammes d'iode + 7.5 grammes d'iodure de potassium par litre); on distille environ la moitié du liquide primitif.

On acidifie par de l'acide chlorhydrique, on chauffe et on ajoute du chlorure de baryum jusqu'à ce que le précipité se soit bien déposé; après avoir laissé reposer pendant douze heures, on filtre, on lave à l'eau bouillante et on pèse le sulfate de baryte.

§ 13. — RECHERCHE DES FALSIFICATIONS DU VIN.

Pour cette partie de notre livre nous avons fait des emprunts à divers auteurs, entre autres à M. A. Gautier, à M. Ch. Girard, à M. Cazeneuve, en faisant un choix parmi les méthodes qu'ils indiquent, et quelquefois en les modifiant.

Mouillage, vinage. — Pour être en mesure de se prononcer sur ces falsifications

il faut tout d'abord opérer le dosage de l'alcool, de l'extrait sec, de la glycérine et de l'acide succinique contenus dans le vin.

Mouillage. — Il est indispensable de comparer l'analyse du vin à essayer à celle d'un vin type parfaitement authentique, de même âge et de même provenance. Supposons que le vin authentique donne 20 grammes d'extrait sec et que le vin suspect ne laisse que 17gr,78 d'extrait par litre. On retranchera 17gr,78 de 20 grammes ; il y aura donc un manquant de 2gr,2 d'extrait sec ou le neuvième de la quantité. Cette différence peut s'expliquer en admettant que le vin a simplement subi une addition d'eau dans la proportion d'un huitième de son volume. Dans ce cas, le poids de l'alcool et de l'extrait aurait proportionnellement diminué d'un neuvième. Si le dosage de l'alcool montrait qu'il en est ainsi on pourrait supposer un mouillage ; il serait prudent de tenir compte en même temps du dosage de la glycérine et de l'acide succinique. Dans le cas d'un mouillage sans vinage, le poids de la glycérine aurait diminué dans les proportions de l'addition d'eau et la proportionnalité des manquants en extrait, en alcool et en glycérine permettrait de conclure au mouillage.

Si le vin avait été additionné d'eau et viné ensuite, c'est-à-dire additionné d'alcool, l'augmentation de l'alcool dû au vinage, par rapport à celui de la glycérine, qui a diminué à la fois par l'addition d'eau et d'alcool, deviendrait un indice de cette falsification.

Les analyses de vin montrent que le poids de glycérine varie du dixième au quatorzième du poids de l'alcool ; dans aucun vin naturel analysé par le procédé de M. Pasteur, ce rapport n'a été trouvé inférieur à 1 sur 14. L'acide succinique existe en quantité environ cinq fois moindre que la glycérine ; l'extrait sec pris à la température de 100° varie en général du quart au cinquième du poids de l'alcool, pour les vins qui n'ont pas été plâtrés.

Les déductions que l'on peut tirer de l'analyse d'un vin dans lequel on a déterminé les éléments précédents, alcool, extrait sec, glycérine, etc., doivent être contrôlés pour l'analyse des cendres et le dosage de la crème de tartre.

Vinage. — Le vinage des vins diminue le poids de l'extrait sec, non seulement parce qu'il contribue à étendre proportionnellement le volume du vin, mais aussi parce qu'il précipite, au bout de quelque temps, une certaine quantité des substances primitivement dissoutes et spécialement de la crème de tartre. M. A. Gautier admet qu'un vin naturel laissant de 15 à 18 grammes d'extrait par litre perd, lorsqu'il est viné de 6° centésimaux (porté de 9° à 15°) 1gr,35 environ d'extrait sec par le fait de cette addition d'alcool.

La proportion trouvée d'alcool correspondant théoriquement à un certain poids initial de sucre, celui-ci a dû, en fermentant, donner une quantité proportionnelle de glycérine. La diminution relative de l'alcool par rapport à la glycérine pourra faire soupçonner un vinage.

Le vinage est caractérisé avec assez de certitude, pour les vins rouges ordinaires, quand le rapport entre le poids de l'alcool et de l'extrait sec (dont on a déduit le sucre) dépasse sensiblement 4 à 4.5.

Le vinage effectué d'ordinaire avec des alcools de qualités inférieures de betteraves, de grains, de pommes de terre, qui ne sont pas toujours bien rectifiés,

peut introduire dans le vin des alcools étrangers, tels que l'alcool amylique ; mais la présence de ce dernier n'est pas un indice suffisant de l'addition de ces alcools de qualité inférieure.

On détermine souvent l'arrêt de la fermentation au moyen de l'acide sulfureux, de l'alcool, ou de l'acide salicylique ; cette opération s'appelle le *mutage* ; elle conserve au vin une certaine proportion de glucose et augmente ainsi très notablement le poids de l'extrait sec. Dans un vin doux ou très jeune il faut donc toujours doser la glucose et déduire son poids de celui de l'extrait sec obtenu.

L'*acide salicylique* jouit de la propriété de paralyser momentanément l'action des ferments et permet de sucrer les vins qui s'alcoolisent dès que la fermentation reprend son cours.

Pour rechercher l'acide salicylique on verse 20 centimètres cubes de vin dans un tube à essai, on acidifie avec une ou deux gouttes d'acide sulfurique, pour mettre l'acide salicylique en liberté, et on ajoute 20 centimètres cubes environ d'éther pur. On bouche, on agite vivement pendant quelques minutes pour favoriser la dissolution, et après repos on recueille séparément la couche éthérée dans une capsule de porcelaine et on laisse évaporer spontanément. Quand l'éther a disparu on ajoute une ou deux gouttes d'une solution très étendue de perchlorure de fer, qui donne, avec une trace d'acide salicylique, la coloration violette caractéristique du salicylate de fer. Il peut arriver que le dissolvant entraîne, en même temps que l'acide salicylique, du tannin, des matières colorantes qui nuisent à la netteté de la réaction. On évite cet inconvénient en ajoutant au vin acidifié une petite quantité d'une solution de perchlorure de fer à 10 pour 100 qui fixe le tannin à l'état de tannate de fer ; l'épuisement à l'éther, l'évaporation et la réaction du chlorure ferrique se font comme nous venons de le dire.

L'albumine ou la gélatine peuvent aussi servir à précipiter le tannin dans le vin. Ce mode opératoire a l'avantage d'éliminer en même temps la plus grande partie des matières extractives et des matières colorantes.

On peut aussi épuiser le vin par l'éther, évaporer l'éther et reprendre le résidu de l'évaporation par la benzine parfaitement pure, qui dissout l'acide salicylique.

On peut encore employer pour l'épuisement du chloroforme pur qui n'enlève que l'acide salicylique que l'on caractérise dans le résidu de l'évaporation.

Dosages de l'acide salicylique. — On concentre 100 centimètres cubes de vin par l'évaporation jusqu'au volume de 20 centimètres cubes, on acidifie par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on épuise à plusieurs reprises en agitant chaque fois avec 25 centimètres cubes d'éther pur, et pour éviter l'émulsion qui se produit quelquefois on ajoute quelques gouttes d'alcool. On décante les solutions éthérées et on les abandonne à l'évaporation spontanée.

On obtient comme résidu de cette évaporation de l'acide salicylique mélangé de quelques matières étrangères. On chauffe au bain-marie pendant deux ou trois heures pour chasser les acides volatils, tels que l'acide acétique ; on reprend la matière sèche par 100 centimètres cubes de benzine pure qui dissout l'acide salicylique ; on laisse en contact pendant un jour, on décante la solution limpide et on lave le résidu encore deux fois, chaque fois avec 50 centimètres cubes de benzine.

A cette solution dans la benzine on ajoute de l'alcool absolu de manière à former

un volume de 500 centimètres cubes, et on procède à un dosage acidimétrique en titrant directement avec une solution de soude et en opérant sur 100 centimètres cubes de ce mélange. Lorsque l'addition de la liqueur sodique précipite la benzine, on rajoute de l'alcool par petites portions pour la redissoudre.

On peut aussi extraire directement l'acide salicylique en agitant 100 centimètres cubes de vin acidifié avec du chloroforme à plusieurs reprises. Les liqueurs décantées sont évaporées. On fait cristalliser le résidu dans le chloroforme et on le pèse après dessiccation. Ce procédé de recherche et de dosage de l'acide salicylique peut s'appliquer aux vins, aux bières, aux cidres, aux liqueurs diverses.

Sucrage. — Le sucrage se fait ordinairement avec le sucre de canne ou de betterave, mais souvent aussi au moyen de la glucose qui renferme de 12 à 20 pour 100 de matières infermentescibles qui viennent augmenter le poids de l'extrait sec ; on ajoute dans ce cas fréquemment de l'eau au vin, pour diminuer la proportion d'extrait et avoir un vin dont la richesse en extrait soit normale.

M. Neubauer a étudié les impuretés de la glucose et a remarqué que ces substances, sans saveur sucrée, sont douées d'un pouvoir rotatoire dextrogyre plus fort que celui de la glucose, ne fermentent pas par l'addition de levure de bière et ne réagissent que très faiblement sur la liqueur de Fehling; elles ne sont pas précipitées par l'acétate de plomb, une longue ébullition avec l'acide sulfurique étendu les transforme en glucose fermentescible. Leur pouvoir rotatoire plus élevé que celui de la glucose a été trouvé supérieur à 78°, et a fourni à M. Neubauer le moyen de reconnaître l'addition de la glucose commerciale dans les vins.

L'alcool ne précipite pas en totalité les impuretés non fermentescibles des vins sucrés à la glucose, tandis que dans le vin naturel la matière dextrogyre est peu soluble dans l'alcool; on utilise cette différence de solubilité pour faire la séparation des matières dextrogyres des vins glucosés et de celles des vins naturels. On évapore 250 centimètres cubes de vin jusqu'au point de cristallisation des sels, qu'on sépare; l'eau surnageante est étendue d'une petite quantité d'eau, et traitée par 15 à 20 grammes de noir animal préalablement lavé à l'acide. On filtre, on évapore à consistance sirupeuse, on broie le résidu avec 50 centimètres cubes d'alcool à 90° et on décante, en lavant à plusieurs reprises avec l'alcool. Il reste une matière dont la solution aqueuse est dextrogyre. Quant au liquide alcoolique, il est évaporé à un volume de 30 à 40 centimètres cubes et additionné peu à peu, et en agitant constamment, de 4 à 5 fois son volume d'éther pur; il se forme deux couches dont l'inférieure, qui est aqueuse, renferme les principes dextrogyres venant de la glucose. On l'étend d'eau, on chasse l'éther en chauffant au bain-marie, on décolore le liquide par le noir animal et on ramène à un volume uniforme de 25 centimètres cubes. En opérant sur un vin naturel, le liquide ainsi obtenu donne au polarimètre une déviation à peine sensible, tandis que du vin auquel on a ajouté de la glucose donne une solution qui dévie notablement à droite le plan de la lumière polarisée.

Recherche du raisin sec dans le vin. — A la fin d'une fermentation alcoolique, le liquide contenant déjà une certaine quantité d'alcool, la lévulose ne fermente plus que très lentement, tandis que la glucose continue à disparaître. Des vins pré-

parés avec des moûts très sucrés sont fréquemment lévogyres, par suite de cette plus grande persistance de la lévulose.

On observe également une déviation à gauche dans les vins de raisins secs ou de fruits secs.

Quand les vins préparés avec ces produits sont sans mélange de vin naturel, la richesse en extrait sec et la minime proportion de glycérine sont des indices très accentués.

Mais il n'en est pas ainsi lorsqu'on opère la recherche de ces piquettes dans un coupage avec un vin naturel : l'examen de la déviation fournit alors des indications utiles.

Pour effectuer cette recherche, on peut se borner à concentrer le vin, décoloré par le noir animal, au dixième de son volume et à le passer au polarimètre. On observe une déviation à gauche d'autant plus accentuée que la piquette existe en plus forte proportion dans le mélange.

On peut encore opérer de la manière suivante, empruntée aux documents du laboratoire municipal de Paris :

« On fait fermenter complètement 300 centimètres cubes de vin, en y semant un peu de levure de bière et l'abandonnant à une température de 30° environ. Quand la fermentation est terminée, on filtre et on place le liquide filtré dans un dialyseur dont l'eau est constamment renouvelée. Au bout de quelques jours, l'eau du vase extérieur ne se charge plus d'aucun principe agissant sur la lumière polarisée et sur la liqueur de Fehling. Il convient, pour essayer l'eau du vase extérieur, d'interrompre le courant d'eau une ou deux heures avant de chercher la glucose dans ce liquide.

« Le résidu de la dialyse est placé dans une capsule avec l'eau qui a servi à laver le dialyseur ; on ajoute de la craie et l'on fait bouillir pour hâter la saturation ; il faut que le liquide bleuisse franchement le tournesol. On évapore alors à sec au bain-marie, en ayant soin de remuer fréquemment dès que la masse commence à devenir pâteuse, pour éviter la formation d'une croûte adhérente au fond de la capsule. Quand la dessiccation est terminée, on écrase la masse sèche avec un pilon et on l'arrose avec 50 centimètres cubes d'alcool absolu ; on hâte la dissolution en agitant, puis on filtre dans une autre capsule ; le résidu est épuisé encore deux fois par 25 centimètres cubes d'alcool, les solutions alcooliques réunies, décolorées par un peu de noir, filtrées et évaporées au bain-marie ; le nouveau résidu est repris par 30 centimètres cubes d'eau et le liquide examiné au polarimètre.

« *Les vins ordinaires ne dévient pas ou devient très légèrement à droite.* Les piquettes de raisin sec dévient fortement à gauche. Ce procédé de fermentation et de dialyse permet aussi de reconnaître les vins sucrés à la glucose, qui dévient tou fortement à droite. »

Le *scheelisage*, qui consiste à ajouter de la glycérine au vin, permet de donne du corps au vin et d'assurer sa conservation sans addition d'alcool. La glycérin peut aussi servir à masquer le défaut d'extrait. Pour caractériser la présence de la glycérine en excès, il faut la doser comme nous l'avons indiqué précédemment.

Recherche de la litharge. — On ajoute quelquefois de la litharge au vin pour

combattre l'acescence. La litharge sature l'acide acétique et se transforme dans le vin en acétate de plomb. Le vin devient, dans ces conditions, fortement toxique. On reconnaît la présence du plomb en précipitant le vin, préalablement décoloré par le noir animal et additionné d'un peu d'acide tartrique, par un courant d'hydrogène sulfuré ; il se forme un précipité noir qui est du sulfure de plomb ; le fer ne se précipite pas dans ces conditions, à cause de l'acidité de la liqueur.

Recherche de l'alun et du sel marin. — Pour rechercher l'alun, on précipite le vin, après l'avoir acidulé par de l'acide acétique, par un petit excès d'acétate neutre de plomb et on filtre : les bases se transforment en acétates. L'excès du plomb est précipité par l'acide sulfurique étendu ; on filtre et dans la liqueur filtrée on ajoute une solution de potasse jusqu'à réaction alcaline.

Si le vin est aluné, on obtiendra un précipité d'alumine coloré par un peu d'oxyde de fer. Pour séparer ce dernier, il suffit de dissoudre le précipité dans la potasse chaude ; on filtre, on sature par l'acide chlorhydrique et on ajoute du carbonate d'ammoniaque en léger excès, qui précipite l'alumine.

Pour doser l'alumine, on incinère d'abord, on dissout les cendres dans l'acide chlorhydrique, on précipite et redissout l'alumine par un excès de potasse chaude, on filtre, on neutralise la potasse par l'acide chlorhydrique et on ajoute un excès de carbonate d'ammoniaque. L'alumine est recueillie et pesée.

Le dosage du chlorure de sodium se fait également sur les cendres du vin. On peut employer la méthode volumétrique, avec la solution titrée d'azotate d'argent et le chromate de potasse.

Les vins naturels contiennent rarement plus de $0^{gr},1$ de sel marin par litre, sauf ceux qui ont été récoltés sur le bord de la mer.

Le *plâtrage* est toléré jusqu'à 2 grammes par litre ; on détermine le degré du plâtrage en précipitant les sulfates par le chlorure de baryum comme nous l'avons indiqué plus haut ; le sulfate de baryte pesé est transformé par le calcul en sulfate de potasse, en multipliant le poids P du sulfate de baryte par $\frac{87,1}{116,5} = 0,745$.

On pratique aussi le *déplâtrage* du vin, opération qui consiste à précipiter l'acide sulfurique du plâtre introduit par le chlorure de baryum. Il reste alors dans la liqueur du chlorure de potassium. Ce procédé de déplâtrage peut se reconnaître par la diminution de l'alcalinité des cendres et la présence de fortes quantités de chlorure de potassium.

On a aussi employé dans ce but du carbonate de baryte ; dans ce cas, on voit diminuer la proportion du bitartrate de potasse dans le vin, et il reste des quantités appréciables de baryte qu'on retrouve dans les cendres.

Recherche de l'acide tartrique libre. — L'acide tartrique est quelquefois employé pour aviver la couleur du vin. Pour le rechercher, on évapore le vin en consistance d'extrait qu'on épuise par de l'alcool, le bitartrate de potasse est insoluble dans ce liquide qui ne dissout que l'acide tartrique libre. On chasse l'alcool de cette solution ; on reprend le résidu par quelques centimètres cubes d'eau ; on filtre et on ajoute dans la solution un peu d'acétate de potasse et d'acide acétique.

S'il y a de l'acide tartrique dans la liqueur, on aura au bout de quelque temps un précipité cristallin formé de bitartrate de potasse.

§ 14. — FALSIFICATIONS DES VINS A L'AIDE DE MATIÈRES COLORANTES NATURELLES OU ARTIFICIELLES.

On emploie, pour la coloration des vins, soit des couleurs naturelles tirées du règne végétal ou animal, soit des couleurs fabriquées avec les dérivés du goudron de houille.

Citons parmi les matières colorantes naturelles, la mauve noire, la rose trémière, les baies de sureau, ainsi que celles d'hièble, la betterave rouge, le bois de campêche, la cochenille ammoniacale, employée quelquefois pour colorer les vins de Bordeaux et de Bourgogne. Ces matières colorantes naturelles, dont nous ne mentionnons que les principales, ne sont plus très employées ; elles ont été remplacées par les matières colorantes du goudron de houille, qui possèdent un pouvoir colorant beaucoup plus grand.

Les matières colorantes du goudron de houille employées pour la coloration des vins sont très nombreuses.

M. Cazeneuve a étudié la nocuité de quelques matières colorantes employées pour vin, voici la liste qu'il donne par degré de nocuité.

Jaune d'or (binitronaphtol) est toxique ;

Safranine, bleu de méthylène sont nuisibles ;

Bordeaux, orangé, ponceau R, pourpre, jaune N. S., jaune solide sont tolérés à fortes doses.

On avait déjà remarqué que certains colorants s'éliminaient dans l'organisme sous forme de dérivés sulfoconjugués. M. Cazeneuve émet l'hypothèse qu'en tenant compte de la nature de la molécule, la toxicité d'un corps diminue suivant son degré de sulfoconjugaison. Citons, par exemple, le jaune d'or (binitronaphtol), qui est toxique, tandis que son dérivé sulfoconjugué sodique, le jaune N. S., ne l'est pas. Il en est de même de la fuchsine et du sulfoconjugué de fuchsine. On peut encore ajouter ce fait d'observation que le pourpre, qui est un dérivé trisulfoconjugué de la diazonaphtaline, est bien plus inerte que le rouge Bordeaux, qui n'est que le bisulfoconjugué.

Nous indiquerons, pour la recherche des matières colorantes des vins :

1° L'analyse préliminaire, telle qu'on la pratique au laboratoire municipal de Paris ;

2° La méthode de M. A. Gautier pour la recherche des couleurs végétales ;

3° La méthode de M. P. Cazeneuve pour caractériser les matières colorantes de la houille ;

4° La méthode spectroscopique de MM. Ch. Girard et Pabst ;

5° Les réactions générales des principales matières colorantes employées pour la falsification des vins.

Analyse préliminaire.

faut faire six essais pour s'assurer si un vin est exempt de toute matière colorante étrangère. Les réactions obtenues guideront dans la recherche des matières colorantes ajoutées frauduleusement.

MARCHE A SUIVRE POUR RECHERCHER SI UN VIN EST COLORÉ ARTIFICIELLEMENT.

A. — On dépose deux gouttes du vin à essayer sur la surface d'un bâton de craie imprégné d'une solution d'albumine et séché; au bout d'une demi-heure on observe la nuance de la tache, on obtient ainsi des colorations qui donnent une présomption, mais sans conduire à aucune certitude :

Gris franc, Gris plus ou moins nuancé de bleu,	Vins naturels.	
Gris avec nuance violacée,	Présomption de	campêche.
Gris avec nuance verdâtre,	—	sureau.
Bleu verdâtre,	—	mauve.
Rose violacé,	—	orseille.
Rose franc,	—	fuchsine.
Rose plus faible,	—	cochenille.

B. — On procède ensuite à un autre essai en traitant le vin par l'eau de baryte dans un tube à essai jusqu'à ce que la couleur vire au vert ; on ajoute de l'éther acétique, on agite vivement en bouchant avec le doigt ; on laisse reposer jusqu'à ce que les deux liquides soient bien séparés, et l'on observe la couche supérieure. Elle est :

Incolore : vins naturels.
Violette : orseille.
Rose : présomption de rouge de Biebrich ou de roccelline.
Verte : présomption d'amido-azo-benzol.

On décante cette couche supérieure et l'on ajoute de l'acide acétique. Après ce traitement elle est :

Incolore : vins naturels.
Rose : présomption de fuchsine, de safranine.
Jaune : présomption d'amido-azo-benzol, de chrysoïdine, de chrysaniline.
Violette : présomption de violet de méthyle, de mauvéine.

C. — Le troisième essai consiste à ajouter 2 ou 3 centimètres cubes de solution de potasse à 5 pour 100 à 10 centimètres cubes de vin; le liquide devient vert; on additionne de 2 à 3 centimètres cubes d'acétate mercurique en solution au cinquième, le mélange qui est légèrement alcalin.

Les matières colorantes du vin naturel forment avec l'oxyde de mercure un précipité insoluble.

La liqueur surnageante est :

Incolore : vins naturels.
Colorée : présomption de dérivés azoïques sulfoconjugués ; de jaune de roccelline, de crocéine, de ponceau, etc.

La liqueur acidulée par l'acide chlorhydrique ou par l'acide acétique est :

Incolore : vins naturels[1].
Colorée en rose : présomption de sulfo de fuchsine.

D. — L'essai suivant a pour but de produire une laque colorée avec l'alumine. Dans ce but, on mélange 10 centimètres cubes de vin avec 5 centimètres cubes d'une solution d'alun au $^1/_{10}$ et 4 à 5 centimètres cubes d'une solution de carbonate de soude au $^1/_{10}$; on agite et on filtre.

Le dépôt est :

Vert-bouteille sans bleu ni violet : vins naturels.
Rosé : présomption de cochenille, de Fernambouc, de Campêche.
Bleu violacé : présomption de sureau, d'hièble.

Le liquide surnageant est :

Vert franc, ou devient vert par l'addition de carbonate de soude : vins naturels.
Violet ou rose : présomption de cochenille, de phytolacca, de betterave.

E. — On sature 10 centimètres cubes de vin par du carbonate de soude à 5 pour 100, jusqu'à apparition d'une teinte violacée ; on ajoute 10 centimètres cubes d'une solution d'acétate d'alumine à 3 ou 4 pour 100.

On obtient une nuance :

Grenat ou lilas vineux plus ou moins intense : vins naturels.
Bleue ou violacée : présomption de mauve noire, de myrtille, de sureau, d'hièble, de troëne, de vigne vierge.

F. — 10 centimètres cubes de vin sont additionnés de 5 centimètres cubes de sous-acétate de plomb moyennement concentré.

Le précipité a une couleur :

Bleu grisâtre, ou verdâtre : vins naturels.

1. Quand on a à examiner des vins de cépages américains (Jacquez) très colorés, il peut se faire que la laque formée avec l'oxyde de mercure ne retienne pas toute la matière colorante naturelle. Dans ce cas, avant de conclure à la présence du sulfo de fuchsine, il faut teindre un brin de laine avec la solution filtrée ; la matière colorante du vin naturel ne teindra pas la laine.

Le liquide surnageant est :

Incolore : vins naturels.
Coloré : présomption d'orseille, de phytolacca, de betterave.

Dans l'essai *B*, une coloration avant ou après l'addition d'acide acétique indique toujours un colorant tiré du goudron de houille à caractère basique.

La coloration, avant ou après l'addition d'acide, dans l'essai *C*, indique un dérivé de la houille à caractère acide.

La réaction de l'essai *C* serait plus sensible, d'après M. Ch. Girard, en chauffant le vin avec les réactifs.

M. Bellier, pour éviter l'excès d'alcali, dans ce même essai, emploie la magnésie calcinée au lieu de la potasse. La laque formée par l'oxyde de mercure avec la matière colorante du vin, n'est pas décomposée à l'ébullition, alors même qu'il y a un excès de magnésie. Quand le vin est exempt de colorants étrangers, le liquide passe incolore.

On prépare un mélange d'acétate mercurique solide et de magnésie calcinée qu'on peut conserver. Pour faire un essai on ajoute une pincée de cette poudre à quelques centimètres cubes de vin, contenus dans un tube à essai ; on agite et on fait bouillir. En filtrant on a une solution incolore dans le cas d'un vin pur, ou dans le cas de la présence de traces de sulfofuchsine. Mais en ajoutant un peu d'acide acétique au liquide filtré on voit apparaître dans ce dernier cas une coloration rose qu'on n'obtient pas avec le vin naturel.

Le chauffage est nécessaire pour que le précipité mercurique ne retienne pas la rosaniline.

Ce procédé décèle le sulfoconjugué de la fuchsine, ainsi que la plupart des dérivés azoïques sulfoconjugués.

Les dépôts que l'on trouve dans les bouteilles ou dans les fûts, devront faire l'objet d'un essai spécial, les matières colorantes étrangères y sont très souvent précipitées.

Préparation de la craie albuminée.

On prépare une solution d'albumine d'œuf à 10 pour 100, on y plonge des bâtons de craie ordinaire que l'on sèche à l'air, puis on dessèche à 100°. Les bâtons sont légèrement grattés à leur surface avant l'emploi.

RECHERCHE SPÉCIALE DES DÉRIVÉS BASIQUES DU GOUDRON DE HOUILLE.

On sature, avec une solution aqueuse de potasse ou de soude en léger excès, 150 centimètres cubes du vin à essayer, puis on ajoute 25 à 30 centimètres cubes d'éther acétique ou d'alcool amylique, on agite et après avoir laissé reposer, on décante.

La liqueur filtrée est évaporée en présence d'un fil de laine ou d'un petit mouchet de soie ; il sera toujours prudent de faire deux teintures.

Lorsque la laine ou la soie a pris une coloration rouge, on pourra distinguer la rosaniline de la safranine en déposant une goutte d'acide chlorhydrique concentré

sur le tissu. La rosaniline donne une nuance feuille-morte et se décolore ensuite; l'eau reproduit la couleur primitive. La safranine conserve sa coloration rouge.

L'acide chlorhydrique ajouté à la mauvaniline produit une nuance bleu indigo qui passe au jaune; l'eau en excès donne une coloration rouge violet.

Pour caractériser la chrysotoluidine, il suffit de faire bouillir la solution ou le tissu teint avec de la poudre de zinc; le dérivé produit par la chrysotoluidine se recolore au contact de l'air, les autres dérivés restent incolores.

L'amidoazobenzol est caractérisé par une couleur jaune qui vire au rouge par l'acide sulfurique; il colore l'alcool amylique en vert. Une teinte jaune orangé correspond à la chrysoïdine, l'acide sulfurique la fait virer au cramoisi. Pour distinguer la cochenille et la rosaniline, on versera quelques gouttes d'hydrosulfite de sodium, les sels de rosaniline se décolorent, la teinte de la cochenille ne disparaît qu'au bout d'un certain temps.

RECHERCHE SPÉCIALE DES DÉRIVÉS ACIDES DU GOUDRON DE HOUILLE.

La rosaniline sulfoconjuguée se décolore par l'ammoniaque tandis que les sulfoconjuguées restent colorées. L'éther acétique et l'alcool amylique dissolvent, en présence de l'ammoniaque, les dérivés azoïques et les éosines; le sulfoconjugué de la rosaniline est, au contraire, insoluble dans ces conditions.

Recherche des matières colorantes végétales ou animales.

La recherche des matières colorantes végétales n'a plus autant d'importance, on se sert presque uniquement aujourd'hui des matières colorantes artificielles pour colorer les vins.

Nous donnons ici, d'après M. A. Gautier, un certain nombre de réactions pour caractériser ces colorants végétaux, au cas où l'essai préliminaire permettrait de soupçonner leur présence dans le vin à examiner.

1° *Essai au carbonate de soude.* — On ajoute à 2 centimètres cubes de vin une solution de carbonate de soude à 0gr,5 pour 100 (10 centimètres cubes suffisent généralement), la laque est gris verdâtre. La liqueur devient jaune en se décolorant par l'ébullition; le *vin teinturier* passe au brun marron dichroïque. La teinte lilas persiste, avec *l'aramon* et le *petit bouchet*, même à chaud et avec un excès de réactif.

Les vins au fernambouc produisent, avec le carbonate de soude, une liqueur lilas brun passant au grenat par l'ébullition. La décoction de fernambouc devient violacée, et la nuance, par l'ébullition, prend une teinte plus foncée.

La présence du campêche est indiquée, à froid, par une coloration verdâtre, virant au lilas ou au grenat par l'ébullition.

Le campêche donne une liqueur violette à l'ébullition.

La coloration gris fleur de lin ou lilas caractérise les vins à la cochenille; ils ne changent pas par l'ébullition.

Les vins au phytolacca prennent une coloration lilas, la décoction est gris brun.

Les vins au myrtille donnent une liqueur grise un peu rose, passant au gris foncé par l'ébullition.

Les autres matières colorantes donnent à peu près les mêmes réactions que celles du vin.

2° *Essai au bicarbonate de soude.* — O prend volumes égaux de vin et d'une solution à 8 pour 100 de bicarbonate de soude, bien saturée d'acide carbonique. Au bout de quelques minutes, les vins purs ordinaires prennent une teinte gris de fer, les vins d'aramon deviennent rose vineux.

Les vins au fernambouc donnent une teinte lilas vineux; ils se colorent en groseille par l'ébullition.

Les vins au phytolacca passent au lilas franc.

Les vins à la betterave fournissent un liquide jaune rougeâtre.

Les autres matières colorantes ne modifient que très légèrement la réaction des vins naturels.

3° *Essai à l'ammoniaque.* — On ajoute à 2 centimètres cubes de vin 3 centimètres cubes d'ammoniaque au $^1/_{10}$, et 5 centimètres cubes d'eau. Les vins naturels donnent une coloration vert bouteille à vert jaunâtre.

L'aramon donne une nuance chamois un peu violacée.

Les vins au fernambouc se colorent en gris violacé.

Les décoctions de campêche et de cochenille virent au rose ou au lilas.

4° *Essai à la baryte.* — On mélange 3 centimètres cubes de vin et autant de solution de baryte saturée; on filtre après un quart d'heure.

La couleur du liquide est jaune sale avec les vins naturels, il se colore faiblement en rose par l'acide acétique.

La cochenille, la fuchsine et le phytolacca donnent aussi une liqueur rose une fois acidulée, et la betterave donne dans les mêmes conditions une liqueur pelure d'oignon rosée.

5° *Essai au borax.* — On mélange 2 centimètres cubes de vin avec le double de son volume de solution de borax saturée à 15°.

Les vins purs donnent une coloration gris bleuâtre à gris fleur de lin.

Les vins à la cochenille, à l'hièble, au fernambouc, au phytolacca, au sureau, à l'orseille, se colorent en lilas. Les colorations rose ou lilas franc font présumer la fuchsine sulfoconjuguée et les dérivés de la houille. Ce réactif est excellent pour retrouver ces colorants artificiels dans le vin.

6° *Essai à l'alun et au carbonate de soude.* — A 8 centimètres cubes de vin on ajoute, volumes égaux (2 centimètres cubes) d'alun à $^1/_{10}$ et de carbonate de soude à 10 pour 100; on filtre. Les vins naturels sont caractérisés par une laque vert bleuâtre ou verte; la liqueur vert bouteille clair, souvent incolore.

Les vins au fernambouc donnent une laque lilas virant à l'air au brun roux; la liqueur est d'un gris tirant sur le brun.

La cochenille donne une laque bleuâtre et une liqueur rose.

Le phytolacca, une laque verdâtre un peu rosée et une liqueur lilas.

Les vins à la betterave fournissent une laque vert clair et une liqueur vineuse ou jaunâtre.

Le sureau et l'hièble donnent des laques bleu violacé.

7° *Essai au sous-acétate de plomb.* — On mélange 2 centimètres cubes de vin et 1 centimètre cube de sous-acétate de plomb à 15° Baumé (il doit y en avoir un excès). Dans ces conditions, on observe la formation d'une laque bleu cendré ou verdâtre ; on filtre, la liqueur passe rose et indique la présence de la fuchsine ou de l'orseille ; dans les autres cas la liqueur filtrée est incolore même après addition d'acide.

8° *Essai à l'acétate d'alumine.* — On sature le vin par quelques gouttes de carbonate de soude à 10 pour 100, jusqu'à ce que la nuance passe au violet ; puis on ajoute au liquide son volume d'acétate d'alumine à 3 ou 4 pour 100, le vin naturel passe *au grenat ou au rouge orangé sale*, l'*aramon est presque décoloré*.

Les vins au campêche, à la mauve noire, au sureau, à l'hièble, au troëne, à la myrtille virent au violet bleu ou lilas. Les vins au fernambouc, à la cochenille, au phytolacca passent au rose lilas ou grenat foncé.

Les décoctions donnent les mêmes réactions.

9° *Essai à l'aluminate de potasse.* — On additionne 1 centimètre cube de vin de 4 gouttes d'aluminate de potasse, on filtre. Les vins naturels se colorent en lilas ou rosé, le vin au campêche devient lilas violet.

On prépare l'aluminate de potasse en ajoutant à une solution d'alun de la potasse jusqu'à dissolution du précipité.

Recherche des matières colorantes artificielles de la houille.

M. P. Cazeneuve a mis à profit le pouvoir absorbant de quelques oxydes métalliques pour les matières colorantes du vin et pour les colorants artificiels. Le vin naturel est complètement précipité à froid ou à chaud par ces oxydes.

Les oxydes employés sont les suivants :

Bioxyde de manganèse. — On prend pour ces essais le minerai naturel finement pulvérisé.

Oxyde jaune de mercure. — L'oxyde précipité du commerce, pulvérisé finement, convient pour cet essai.

Hydrate d'oxyde de plomb. — On le prépare en précipitant l'acétate de plomb par une quantité ménagée de potasse. On lave le précipité sur un linge jusqu'à ce que les eaux ne soient plus du tout alcalines ; il renferme dans cet état environ 50 pour 100 d'eau ; on le conserve dans un flacon bien bouché, il peut servir pendant quelques jours.

Hydrate stanneux. — Il est obtenu en précipitant le protochlorure d'étain par l'ammoniaque, lavant rapidement, faisant égoutter et enfermant dans des petits flacons bien remplis, placés à l'abri de la lumière. Ce précipité retient environ 75 pour 100 d'eau.

Hydrate d'oxyde de fer gélatineux. — Il est préparé en précipitant à froid, en liqueurs étendues, le perchlorure de fer par l'ammoniaque.

On le conserve au froid, dans un flacon bouché à l'émeri, après l'avoir lavé à l'eau pour enlever toutes traces d'ammoniaque. Cet hydrate retient 90 pour 100 d'eau.

Il sera inutile de peser les quantités d'oxydes indiquées pour ces recherches, elles sont approximatives; il suffira de les mesurer dans de petites mesures.

MARCHE SYSTÉMATIQUE POUR RECONNAITRE DANS UN VIN LES COULEURS DE LA HOUILLE (d'après M. P. Cazeneuve).

Essai A. — On ajoute à 10 centimètres cubes de vin 20 centigrammes d'oxyde jaune de mercure finement pulvérisé. On porte à l'ébullition, on filtre sur un double filtre afin de mieux retenir le précipité.

Le liquide acidifié passe incolore :

1° Vin naturel;
2° Vin coloré par la cochenille ou des colorants végétaux;
3° Vin coloré par l'éosine ou l'érythrosine (rare).

On passe à l'essai *A'*.

Le liquide acidifié ou non filtre coloré :

Le liquide est coloré en rouge :

1° Fuchsines, safranines;
2° Dérivés azoïques rouges.

Le liquide est coloré en jaune :

1° Tropéolines;
2° Dérivés azoïques jaunes;
3° Dérivés nitrés.

On passe à l'essai *B*.

Essai A'. — On porte à l'ébullition 10 centimètres cubes de vin qui ont été additionnés de 10 grammes de peroxyde de fer gélatineux.

Le liquide passe incolore :

1° Vin naturel;
2° Vin coloré par les colorants végétaux ou la cochenille.

On passe à l'essai *A''*.

Le liquide filtré est coloré :

1° Éosine (liqueur rose fluorescente) ;
2° Érythrosine (solution rose non dépourvue de fluorescence).

Essai A″. — On mesure dans un tube 10 centimètres cubes de vin, puis on ajoute 2 grammes d'hydrate stanneux ; on porte à l'ébullition.

Le liquide filtre incolore :

1° Vin naturel ;
2° Vin coloré par les colorants végétaux.

Le liquide filtre coloré : Cochenille.

Essai B. — On traite à l'ébullition 10 centimètres cubes de vin par 2 grammes d'hydrate d'oxyde de plomb.

Le liquide filtre incolore :

1° Vin naturel ou coloré par les colorants végétaux ;
2° Fuchsines ;
3° Dérivés azoïques rouges. La liqueur passait rouge avec l'oxyde mercurique.

On passe à l'essai *B′*.

Le liquide filtré est coloré en rouge :

1° Safranine ;
2° Tropéolines ou orangés. Avec oxyde mercurique, passent jaunes.

Le liquide filtré est coloré en jaune :

1° Dérivés azoïques jaunes ;
2° Dérivés nitrés.

On passe à l'essai *C*.

Essai B′. — Le liquide qui passait incolore est traité par l'acide acétique.

Le liquide reste incolore :

Vin naturel.

Le liquide est rose ou rouge ; on agite avec l'alcool amylique :

Le colorant se dissout dans l'alcool : Fuchsine ordinaire.
L'alcool ne se colore pas : Fuchsine sulfoconjuguée.

On passe à l'essai *B″*.

Essai B″. — Cet essai est basé sur le pouvoir absorbant du bioxyde de manganèse. On agite à froid 50 centimètres cubes de vin avec 50 grammes de cet oxyde.

Le liquide qui filtre est incolore ou jaunâtre :

Fuchsine.

Le liquide filtré après acidification de la liqueur passe jaune, rose ou rouge :

Sulfo de fuchsine.

On fait une teinture à l'ébullition avec la laine.

On passe à l'essai *B'''*.

Essai B'''. — Les dérivés azoïques rouges ont été caractérisés par l'essai *B*; ils forment dans cet essai des laques insolubles et passent au contraire à la filtration dans l'essai *A*.

On teindra la laine à l'ébullition dans le liquide de l'essai *A* acidifié au préalable. Une goutte d'acide sulfurique concentré et pur, déposée sur la laine lavée et encore humide, produira les colorations suivantes :

Violet rouge.	—	Rocelline (rouge soluble) ;
Violet bleu.	—	Rouge pourpre ;
Bleu ou violet.	—	Les rouges Bordeaux ;
Cramoisi.	—	Les rouges ponceau ;
Vert foncé.	—	Écarlate de Biebrich ;
Bleu indigo.	—	Crocéine 3 B ;
Violet.	—	Crocéine 7 B.

On se servira, pour un examen comparatif, de solutions de ces mêmes couleurs à $0^{gr},1$ par litre.

On passe à l'essai *C*.

Essai C. — La safranine n'est pas retenue par l'hydrate d'oxyde de plomb (voir essai B). Les tropéolines passent jaune avec l'oxyde de mercure et rouge avec l'hydrate d'oxyde de plomb. Ces réactions permettent de les distinguer des autres matières colorantes. On différencie, par une teinture sur laine, les orangés les uns des autres ; l'acide sulfurique concentré déposé sur la laine développera les colorations suivantes :

Rouge fuchsine.	—	Tropéoline 000, 1 et 2 (Orangé 1 et 2 Poirrier) ;
Orangé brun.	—	Tropéoline 0 (chrysoïne) ;
Jaune orangé.	—	Tropéoline Y ;
Violet rouge.	—	Tropéoline 00 (orangé 4 de Poirrier) ;
Brun jaune.	—	Hélianthine (orangé 3 de Poirrier).

On passe à l'essai *D*.

Essai D. — Le pouvoir absorbant de l'hydrate de plomb pour les dérivés azoïques jaunes permettra de les distinguer des dérivés nitrés qui résistent davantage à l'action de ce réactif.

Ces composés teignent la laine. On pourra comparer les solutions avec des solutions types à $0^{gr},1$ par litre. La laine teinte encore humide, traitée par l'acide sulfurique, donnera :

Dérivés azoïques.

Brun jaunâtre. — Chrysoïdine.
Brun. — Vésuvine (brun Bismarck ou de phénylène).
Jaune (devenant rouge saumon par la dilution), — jaune solide
Bleu vert. — Jaune N.

Dérivés nitrés.

Brun jaune. — Jaune NS (binitronaphtol sulfoconjugué).
Jaune. — Jaune d'or (jaune de Martius ou binitronaphtol).

On passe à l'essai E.

Essai E. — Cet essai sera consacré à la recherche spéciale du bleu de méthylène, que l'on trouve souvent dans les vins.

On agitera avec l'hydrate de plomb pendant quelques minutes (essai B) soit à froid, soit à chaud. La laque, égouttée sur un petit filtre, est traitée par quelques centimètres cubes d'alcool bouillant :

L'alcool filtre incolore : Vins sans bleu de méthylène.
L'alcool *passe coloré en bleu : Vin coloré avec du bleu de méthylène.*

La laine teinte dans le liquide filtré alcoolique, et, séchée, passera au vert par l'acide sulfurique concentré. Le vin primitif, maintenu à l'ébullition avec un peu de fulmi-coton, se teindra en bleu par le bleu de méthylène.

Cette méthode est très sensible, elle permet de reconnaître des quantités de colorants voisines de un centigramme par litre.

On prendra pour chaque essai des quantités d'oxyde proportionnées aux quantités de matière colorante.

Une partie de la matière colorante du vin peut échapper à l'action de l'oxyde métallique; dans ce cas le liquide filtré passe coloré et donne un précipité vert par l'ammoniaque.

On recommence alors l'opération en mettant plus d'oxyde ou en prolongeant l'ébullition.

RECHERCHE D'UN MÉLANGE DE MATIÈRES COLORANTES DANS UN VIN.

L'addition au vin de plusieurs matières colorantes composées de rouge, de jaune et de bleu s'observe assez souvent. Il est suffisant, dans la plupart des cas, de retrouver un seul colorant qui permet d'être fixé sur la qualité du vin. Quelquefois cependant il faut pousser l'analyse plus loin.

Nous indiquerons les méthodes d'analyse suivies par M. P. Cazeneuve pour l'étude des mélanges de matières colorantes. Ces mélanges sont ceux qui se présentent le plus fréquemment; on pourra, d'après ces données générales, étudier les nombreux cas qui pourraient se présenter.

Mélange de vin fuchsiné et sulfofuchsiné. — On porte à l'ébullition 10 centimètres cubes de vin avec 2 grammes d'hydrate d'oxyde de plomb.

Le liquide qui filtre doit être incolore. On ajoute de l'acide acétique au liquide filtré. La coloration rouge réapparaît.

Dans le cas d'un mélange de fuchsine et de son sulfoconjugué, le liquide rouge, après addition d'acide, agité avec l'alcool amylique, laissera passer partiellement la matière colorante dans l'alcool. Si la liqueur ne renferme que de la fuchsine, l'alcool amylique retiendra toute la couleur, l'eau restera incolore; si elle ne renferme que du sulfoconjugué, l'alcool amylique ne dissoudra rien.

En présence d'un mélange, on fera l'examen spectral et de l'alcool et de l'eau (comme on verra plus loin) ; puis on teindra la laine avec les deux dissolvants pour faire réagir ensuite l'acide chlorhydrique concentré.

Mélange de fuchsine ordinaire ou sulfoconjuguée avec un rouge azoïque.

Premier essai. — On ajoute, à 10 centimètres cubes de vin, 2 grammes d'hydrate d'oxyde de plomb récemment précipité. On fait bouillir. Le liquide filtre incolore, l'addition d'un acide fait apparaître une coloration rouge. Présence d'une fuchsine. On agite avec l'alcool amylique.

Le colorant passe dans l'alcool : *fuchsine.*
Il ne passe pas : *fuchsine sulfoconjuguée.*

Si, après le traitement par l'hydrate de plomb le liquide filtre coloré, on s'assure que l'addition d'ammoniaque ne donne pas une coloration verte, on aura préalablement employé une quantité d'oxyde trop faible. Il faudra recommencer l'essai.

Le liquide filtré peut être rouge sans que l'ammoniaque fasse virer au vert. Si le liquide se décolore par l'ammoniaque, la quantité d'oxyde a été insuffisante pour fixer les fuchsines. D'autre fois, l'ammoniaque laissera le liquide rouge sans changement. On recherchera la safranine ou un dérivé azoïque.

Dans ces trois cas, on traitera à nouveau 10 centimètres cubes de vin avec $2^{gr},5$ à 3 grammes d'hydrate de plomb qui, en excès, retiendra l'azoïque et ne laissera passer que les fuchsines décolorées ou la safranine qui reste intacte et que l'on reconnaîtra à ses caractères.

Second essai. — On chauffe à l'ébullition 10 centimètres cubes de vin avec l'acétate mercurique et la magnésie. On peut employer l'acétate mercurique sec, on en ajoute une pincée et autant de magnésie.

- Le liquide filtré passe incolore : *absence d'azoïques* (rouge de roccelline, rouges Bordeaux, rouge pourpre, etc.).
- Le liquide passe coloré et l'ammoniaque ne modifie pas la nuance : présence d'un rouge azoïque que l'on caractérise en teignant à chaud la laine mordancée à l'acide tartrique, puis touchant la laine teinte et sèche avec l'acide sulfurique concentré.

Il ne doit pas y avoir de fuchsine dans le mélange ; si l'on soupçonne un mélange de fuchsine, de sulfofuchsine et de rouge azoïque, il faudra agiter, avec l'alcool amylique, la solution aqueuse du rouge azoïque, alcalinisée au préalable par l'ammoniaque.

Le résidu de l'évaporation de l'alcool amylique pourra être caractérisé par l'acide *sulfurique*.

Mélange des rouges avec un jaune.

Premier essai. — On traite 100 centimètres cubes de vin par 10 grammes d'hydrate d'oxyde de plomb à 50 pour 100 d'eau. On ajoute l'hydrate par petites portions dans le vin en faisant bouillir. La coloration rouge disparaît à un moment donné. Il reste un liquide jaune. On filtre, ce liquide jaune acidulé vire au rouge jaunâtre. C'est l'indice de la présence simultanée d'une fuchsine avec un jaune. Reste à caractériser le jaune, ce qui est une opération délicate.

Second essai. — On chauffera, dans un second essai, 10 centimètres cubes de vin avec l'acétate de mercure et la magnésie. Si le liquide filtre rouge ou rouge jaune, sans addition d'acide, on a affaire à un dérivé azoïque rouge.

Mélange d'un rouge, d'un jaune et de bleu de méthylène.

On traitera comme précédemment 100 centimètres cubes de vin avec l'hydrate d'oxyde de plomb, mais on agitera à froid. On ajoute l'oxyde peu à peu en agitant fréquemment. Le liquide qui surnage le précipité est jaune ; on décante sur un filtre. On conserve ce liquide jaune pour la teinture. On recueille le précipité plombique sur un filtre sans plis ; après égouttage on le lave avec de l'alcool bouillant, qui dissout le bleu de méthylène retenu mécaniquement. Le liquide bleu est évaporé sur la laine, qui fixe la couleur ; l'acide sulfurique concentré fera passer au vert.

MM. Ch. Girard et Pabst conseillent de teindre (avec le vin) un peu de fulmicoton. Ce dernier fixe le bleu à l'exclusion de la matière colorante du vin. Si le vin est très acide il est bon de le saturer partiellement.

Pour reconnaître les rouges, on fera bouillir 10 centimètres cubes de vin avec l'oxyde jaune de mercure. Les rouges passeront.

Avec le bioxyde de manganèse utilisé dans les conditions que M. Cazeneuve indique, on reconnaîtra le sulfo de fuchsine.

Mélange de sulfoconjugué de fuchsine avec la cochenille ou avec l'orseille.

Première méthode. — MM. Ch. Girard et Pabst recommandent d'aciduler le vin par l'acide chlorhydrique et d'épuiser par plusieurs traitements à l'alcool amylique.

Les produits de l'orseille ou de la cochenille se dissolvent. Le sulfo de fuchsine

reste dans la solution aqueuse et se décolore par l'ammoniaque, avec virage au rouge pour l'acide chlorhydrique. La cochenille ne se dissout pas entièrement dans l'alcool amylique ; la solution aqueuse en retient un peu.

Un essai avec l'acétate mercurique et la potasse ou la magnésie permettra de retenir complètement la cochenille et l'orseille. Le sulfo du fuchsine pourra être caractérisé nettement dans le liquide filtré.

Seconde méthode. — On agitera le vin suspect avec son poids de bioxyde de manganèse pendant un quart d'heure. On filtre ; le liquide filtré passe plus ou moins jaune, mais jamais rouge.

Le liquide jaune provenant de l'action du bioxyde de manganèse sur le vin coloré par les colorants végétaux ne teint jamais la laine en présence de l'acide tartrique. La moindre trace du sulfo de fuchsine colorera la laine.

Ce premier essai effectué, on recherche la cochenille par l'hydrate stanneux ou le réactif de M. Bellier. On fait bouillir 10 centimètres cubes de vin avec une pincée d'un mélange du protochlorure d'étain desséché, 94 parties, et de borax desséché 217 parties. On filtre ; dans ce liquide filtré on ajoute l'ammoniaque, qui fait apparaître la cochenille.

On peut faire bouillir 10 centimètres cubes de vin avec 2 grammes d'hydrate stanneux humide à 70 pour 100 d'eau. Le résultat est le même.

Le *troisième essai* consiste à faire bouillir 10 centimètres cubes de vin avec une pincée d'un mélange à parties égales d'acétate de plomb desséché et de borax desséché et pulvérisé. Le liquide filtré, coloré, indiquera la présence de l'orseille ; l'ammoniaque fait passer la couleur au violet.

On fera un *quatrième essai* en portant à l'ébullition 10 centimètres cubes de vin avec 20 centigrammes d'oxyde jaune de mercure ; cet essai est destiné à prouver qu'il n'y a pas de couleurs rouges azoïques avec lesquelles on pourrait confondre la cochenille et l'orseille. L'oxyde jaune retient les colorants végétaux.

Méthode spectroscopique de MM. Ch. Girard et Pabst pour la recherche des matières colorantes dans les vins.

Les spectres d'absorption des matières colorantes peuvent servir à les retrouver dans les vins et les sirops. Les matières colorantes étrangères donnent des spectres particuliers distincts de celui de la matière colorante normale du vin. Cette méthode n'exige que de petites quantités de matière et ne les dénature pas.

Il faut, pour ce genre de recherche, un spectroscope de poche, le plus petit et le plus lumineux possible. Cet instrument devra satisfaire aux conditions suivantes :

1° L'image visible du spectre aura une longueur apparente d'au moins 2 centimètres ;

2° La fente s'élargira à volonté et aura au moins un demi-centimètre de hauteur ;

3° Avec une ouverture étroite de la fente on verra le spectre brillant de A à G, et les raies D,E et F seront nettes, suivant la mise au point.

Les liquides sont examinés tout simplement dans des tubes à essai, de préférence à la lumière diffuse du jour.

Il est bon de conserver une collection des matières colorantes, servant de types et de points de comparaison dans des petits flacons de cristal taillé, à facettes parallèles, qui peuvent être examinés sous deux épaisseurs différentes.

Analyse des colorants commerciaux pour vins.

Nous donnons ici la méthode générale suivie par M. O. Witt, pour l'analyse des colorants commerciaux en n'indiquant toutefois que les réactions des matières colorantes rouges, jaunes, orangées et bleues qui peuvent entrer dans les vins à titre de falsifications.

MÉTHODE GÉNÉRALE A EMPLOYER POUR L'ANALYSE DES MATIÈRES COLORANTES POUR VINS.

On devra voir tout d'abord si l'on a affaire à un colorant unique ou à un mélange de colorants.

Les colorants peuvent avoir été mélangés mécaniquement ou par la précipitation simultanée des matières colorantes ou encore par l'évaporation des solutions aqueuses.

a. *Procédé physique.* — Il est facile, dans le premier cas, de reconnaître le mélange à l'œil nu ou à la loupe. On peut aussi projeter le colorant à la surface de l'eau dans une grande éprouvette pleine d'eau. Chaque grain gagne le fond du vase et laisse dans l'eau *une traînée colorée avec sa nuance propre.*

Ce mélange mécanique se reconnaîtra encore en répandant un peu de poudre sur du papier à filtrer qu'on humecte ensuite, soit avec de l'alcool, soit avec de l'eau, en mouillant la face opposée du papier. Les particules de couleur se dissolvent individuellement, et sont absorbées par le papier qui se couvre ainsi de dessins diversement colorés. En examinant le papier par transparence on juge mieux de l'effet produit.

On mélange quelquefois plusieurs matières colorantes rouge azoïque que l'on distinguera par le procédé suivant :

b. *Procédé par l'acide sulfurique concentré.* — A l'aide d'une spatule en platine, on répand à la surface de l'acide sulfurique un peu de poudre de la matière colorante. On observe alors si la coloration de tous les grains est uniforme. On retrouvera ces colorations dans les indications que nous avons déjà données.

c. *Procédé par teinture.* — Dans le cas d'un mélange plus intime, obtenu par l'évaporation des solutions aqueuses, il est rare que l'un des colorants ne se fixe pas plus facilement sur la fibre textile que l'autre. Avec une couleur homogène et unique on obtiendra sur laine des échantillons d'intensités différentes, mais de nuance identique. S'il s'agit d'un mélange on obtiendra des nuances différentes

avec des écheveaux teints successivement. On peut distinguer les couleurs par la teinture en solution acide ou alcaline sur la laine ou sur la soie.

On teint tout simplement dans des tubes à essai en y plongeant les mouchets

d. *Procédé chimique de M. Cazeneuve.* — On peut aussi employer les oxydes métalliques.

L'emploi de l'hydrate de plomb convient pour la séparation à tous les colorants tricolores pour vin. Les jaunes sont généralement respectés; les rouges forment facilement des laques insolubles ; quant au bleu de méthylène, il est retenu mécaniquement et peut ensuite être enlevé par l'alcool.

Cette séparation des colorants, préalablement par l'hydrate d'oxyde de plomb, facilitera des essais de teinture ultérieure à l'aide de la laine ou de la soie. Pour reconnaître le sulfo de fuchsine, on pourra appliquer aux colorants commerciaux le procédé au bioxyde de manganèse en présence d'un acide. Les autres colorants sont détruits; le sulfo-conjugué de la fuchsine seul est respecté.

Recherche des matières étrangères. — On ajoute souvent aux colorants pour vins des substances étrangères qui y entrent, soit pendant la préparation de la matière colorante, soit aussi pour en rendre la vente plus facile.

On trouve quelquefois du sel marin ou du sulfate de soude dans les matières colorantes et souvent aussi du sucre et de la dextrine. On retrouvera les matières minérales dans les cendres du colorant. Le sucre et la dextrine seront isolés en traitant par l'alcool fort, qui dissoudra la matière colorante sans enlever sensiblement le sucre et la dextrine.

§ 15. — RÉACTIONS GÉNÉRALES DES PRINCIPALES MATIÈRES COLORANTES D'APRÈS M. O. DE WITT.

A. *Matières colorantes rouges.*

I. — LA MATIÈRE COLORANTE, INSOLUBLE DANS L'EAU FROIDE OU CHAUDE, OU DU MOINS TRÈS PEU SOLUBLE, SE DISSOUT DANS L'ALCOOL.

1. La solution alcoolique est rouge saumon, sans fluorescence. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est rouge violet, **Carminaphte.**

2. La solution alcoolique est rouge bleuté avec fluorescence rouge orangé marquée. Cette liqueur présente au spectroscope une large bande d'absorption, qui éteint toute la partie jaune et la partie verte du spectre. L'acide sulfurique concentré fait virer au gris verdâtre; la dilution avec de l'eau donne une solution rouge, qui précipite en rouge violet, **Rouge de Magdala. Rose de naphtaline.**

3. Insoluble dans l'eau froide, le produit se dissout assez bien dans l'eau chaude.

La solution alcoolique possède les mêmes réactions que celles du rouge de Magdala; la bande d'absorption est un peu plus à la droite du spectre, et l'on voit une partie de la bande jaune. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est incolore; lorsqu'on l'étend avec de l'eau, chaque goutte de ce liquide provoque une coloration rouge intense qui s'évanouit de nouveau par l'agitation. Lorsque la liqueur est étendue, elle se colore en rouge fuchsine. Cette réaction différencie absolument cette matière colorante du rouge de Magdala. La propriété de fournir avec l'acide sulfurique concentré des solutions incolores est particulière aux matières colorantes du groupe de la quinoléine, **Rouge de quinoléine.**

4. La solution alcoolique offre une fluorescence plus verdâtre. La solution sulfurique concentrée est jaune citron ou orangée et ne présente à la dilution aucun phénomène particulier, **Éosines à l'alcool.**

La teinture permet de distinguer les différentes éosines.

5. La solution alcoolique est rouge bleu sombre. La dissolution dans l'acide sulfurique est verte et vire au rouge bleuté par la dilution, **Rhodindine.**
(Indulines de la série de la naphtaline.)

a. La solution aqueuse précipite par la soude caustique.

II. — LA MATIÈRE COLORANTE, PEU SOLUBLE DANS L'EAU FROIDE, SE DISSOUT DANS L'EAU BOUILLANTE.

Matières colorantes basiques.

1. La solution aqueuse est rouge bleuté et vire au jaune brunâtre par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. L'addition d'acétate de soude à ces liqueurs brunes ramène la teinte initiale. Un bain étendu de couleur, traité par l'ammoniaque, ne conserve qu'une teinte rouge très pâle, un échantillon de laine s'y teint à l'ébullition en rouge intense. La poudre de zinc décolore la solution d'une manière durable. La matière colorante solide est en cristaux bien nets, vert mordoré, ou en poudre verte à éclat métallique, **Fuchsine.**
(Rubine, Magenta, rouge d'aniline, etc.)

2. Solution aqueuse rouge bleuté. L'ammoniaque précipite des flocons orangés que l'éther dissout en rouge avec fluorescence jaune. Dissolution verte dans l'acide sulfurique concentré, redevenant rouge par la dilution, en passant par tous les tons intermédiaires du bleu au violet, **Rouge de toluylène.**

b. La soude caustique ne précipite pas la solution aqueuse.

Matières colorantes acides ou matières colorantes basiques de la classe des safranines.

1. L'addition de soude caustique fait virer la couleur de la solution aqueuse au bleu intense. Dissolution dans l'acide sulfurique concentré, jaune brunâtre, devenant plus rouge par la dilution, **Galléine.**

2. L'addition d'alcool à la solution aqueuse fait apparaître une fluorescence jaune gris très nette. L'addition d'un acide ne provoque aucun précipité. La liqueur décolorée par la poudre de zinc reprend à l'air sa coloration initiale. Dissolution sulfurique verte, devenue bleue, puis rouge par addition d'eau, **Safranine, Safranisol.**

3. La solution aqueuse est d'un rouge pur, avec fluorescence jaune vert d'autant plus marquée que la dilution est plus grande. Les acides précipitent des flocons orangés solubles dans l'éther; la liqueur éthérée est d'un jaune pur sans fluorescence. Solution sulfurique jaune pur, **Éosine.**

4. Solution aqueuse plus bleutée que la précédente, sans fluorescence. Précipité jaune paille par les acides; soluble dans l'éther avec la même nuance. Avec l'acide sulfurique concentré, coloration jaune d'or. La poudre de zinc décolore la solution aqueuse additionnée d'ammoniaque; la liqueur décolorée, absorbée par du papier à filtrer, se colore aussitôt à l'air en rouge bleuté intense (différence avec l'éosine), **Écarlate d'éosine.**
(Lutécienne
Bromonitrofluorescéine.)

5. Solution aqueuse rouge bleuté sans fluorescence; précipité par les acides, orangé jaune; soluble avec la même nuance dans l'éther. Dissolution dans l'acide sulfurique concentré jaune orangé. La poudre de zinc décolore la solution ammoniacale; l'exposition à l'air ne ramène pas, ou très peu, la nuance primitive, **Phloxine.**
Rose Bengale.

Différencier les deux produits par les nuances qu'ils fournissent à la teinture.

6. La solution aqueuse concentrée et chaude se prend par le refroidissement en une gelée. L'addition d'un acide y détermine un précipité brun floconneux. Chauffée avec de l'ammoniaque et de la poudre de zinc, la liqueur devient jaune et plus tard incolore. L'acide sulfurique concentré dissout le produit en vert pré, la dilution fait virer la couleur au bleu puis détermine un précipité d'un beau brun. **Écarlate de Biebrich.**
Rouge de Biebrich.

7. Le chlorure de baryum détermine dans la solution aqueuse la formation d'un précipité floconneux rouge qui devient subitement cristallin et violet noir foncé à l'ébullition. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est bleu indigo; diluée, elle passe au violet, puis au rouge, **Écarlate de crocéine.**

8. La plus petite addition d'acide fait virer la solution aqueuse au bleu pur. Le coton plongé dans la liqueur aqueuse additionnée ou non d'un peu de savon se teint en rouge résistant au lavage. La solution sulfurique concentrée est bleu ordinaire; elle ne change pas de couleur par addition d'eau,
Rouge Congo.

9. La solution aqueuse se prend par le refroidissement et dépose des cristaux à éclat bronzé. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est violette; lorsqu'on l'étend d'eau, précipité brun, **Ponceau de xylidine.**
(Dérivé de l'acide α-naphtolsulfonique.

10. La solution aqueuse concentrée, traitée par le sulfate de magnésie, sépare, par le refroidissement, le sel de magnésie de la matière colorante en longues aiguilles soyeuses. Dissolution dans l'acide sulfurique concentré, violette. Teint la laine en beau rouge écarlate, **Écarlate de crocéine.**
7. B. extra.

11. L'addition de chlorure de calcium, ou de chlorure de baryum à la solution aqueuse, détermine la précipitation de flocons amorphes. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est d'un rouge rosé ou rouge carmin pur ; par la dilution, précipité brun rouge, **Ponceau R, 2 R, 3 R.**
Rouge d'anisol, coccine.

Ces matières colorantes se distinguent par les nuances qu'elles fournissent à la teinture.

12. Teinture sur laine rouge fuchsine. Le chlorure de calcium précipite la solution aqueuse en flocons rouges cristallins. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est violet bleuté ; elle rougit par la dilution, **Azorubine acide.**

13. Solution aqueuse brun rouge foncé ; même nuance en teinture sur laine. Dissolution dans l'acide sulfurique concentré bleue ; par la dilution, précipité brun jaunâtre. La solution aqueuse concentrée et bouillante, additionnée de quelques gouttes de lessive de soude concentrée, abandonne le sel de sodium de la matière colorante sous l'apparence de stries brunes miroitantes,
Rouge solide.
(Roccelline.)

14. Solution aqueuse rouge Bordeaux. Précipités amorphes floconneux par le chlorure de calcium ou le chlorure de baryum. Solution sulfurique bleu indigo, **Bordeaux B.**

15. Solution aqueuse d'un beau rouge bleuté. Cette liqueur est entièrement décolorée par la soude caustique ; l'acide acétique ramène la nuance primitive. Elle ne passe pas dans l'alcool amylique. Elle résiste à l'action du bioxyde de manganèse en présence des acides, **Fuchsine acide.**

16. L'acide chlorhydrique fusible donne un précipité jaune. L'acide sulfurique concentré donne des vapeurs de brome ; le chlorure de calcium, un précipité rouge. La poudre de zinc la décolore. Solution non fluorescente (Voir *écarlate d'éosine*), **Nopaline,**
(Nitrobromofluorescéine.)

17. L'acide chlorhydrique faible donne un précipité jaune. L'acide sulfurique concentré donne une coloration brun jaune ; à chaud, vapeurs d'iode. Le chlorure de calcium donne un précipité rouge. La poudre de zinc décolore. La potasse ne donne rien en liqueur étendue. Solution non fluorescente,
Érythrosine.
(Iodofluorescéine.)

18. L'acide chlorhydrique faible donne une liqueur jaune rouge. L'acide sulfurique concentré donne une coloration jaune rouge, le chlorure de calcium un précipité pourpre, la poudre de zinc une décoloration persistante. Sous l'influence de la potasse, coloration rouge, puis pourpre, **Alizarine.**

19. Par l'acide chlorhydrique faible liqueur jaune-rouge. Par l'acide sulfurique concentré, liqueur rouge; par le chlorure de calcium précipité rouge; par la poudre de zinc décoloration persistante; par la potasse, liqueur rouge décolorée par le permanganate, **Purpurine.**

B. *Matières colorantes jaunes et orangées.*

I. — LA MATIÈRE COLORANTE EST INSOLUBLE DANS L'EAU FROIDE, INSOLUBLE ÉGALEMENT OU TRÈS PEU SOLUBLE DANS L'EAU CHAUDE, MAIS ELLE SE DISSOUT DANS L'ALCOOL.

1. La solution alcoolique est jaune citron; elle est peu modifiée par les acides et par les alcalis qui en foncent légèrement la nuance, **Quinophtalone.**

2. La solution alcoolique est jaune d'or. Les acides ne la modifient pas. Les alcalis et l'acide borique la font passer au rouge brun foncé, **Curcuma.**

3. Solution jaune d'or virant au rouge par l'acide chlorhydrique, le nitrite d'amyle ne provoque ni changement de coloration ni dégagement d'azote à l'ébullition, **Diméthylamidoazobenzol.**

4. Se comporte comme le précédent, sauf que le nitrite d'amyle modifie la couleur et détermine un faible dégagement d'azote, **Amidoazobenzol.**

II. — LA MATIÈRE COLORANTE SE DISSOUT DANS L'EAU, NOTAMMENT TRÈS BIEN A L'ÉBULLITION; L'ACIDE SULFURIQUE LA DISSOUT SANS SE COLORER D'UNE MANIÈRE TRÈS MARQUÉE.

a. La soude caustique ne produit point de précipité.

Matières colorantes acides.

1. Solution aqueuse vert jaune. Son goût est très amer. Les alcalis la colorent en jaune foncé; les acides ne la modifient pas, **Acide picrique.**

2. Solution aqueuse jaune d'or; les acides y provoquent un précipité blanchâtre, **Jaune de Martius.**

3. Solution jaune d'or; pas de précipité par les acides. Le chlorure de potassium y détermine une cristallisation en fines aiguilles, **Jaune de naphtol acide.**

4. Solution brun-jaune à fluorescence verte très marquée, s'évanouissant par l'addition d'un acide qui précipite des flocons jaunes, **Fluorescéine.** (Uranine.)
Benzylfluorescéine. (Chrysoïdine.)

Un examen approfondi des acides colorants précipités permet de distinguer ces deux variétés de matières colorantes.

5. Solution jaune d'or ne précipitant pas par les acides. Elle ne se décolore, ni sous l'action de la poudre de zinc et de l'ammoniaque, ni sous celle plus énergique de l'étain et de l'acide chlorhydrique, **Jaune de quinoléine.**
(Acide quinophtalonesulfonique.)

6. Par l'acide chlorhydrique faible, rien; par l'acide sulfurique concentré précipité brun-jaune, peu soluble; par le chlorure de calcium rien; par la poudre de zinc décoloration, si on ajoute alors du perchlorure de fer précipité brun, détone; n'est pas amer, **Jaune N. S.**
(Dinitronaphtol sulfo-conjugué sodique.)

b. La soude caustique provoque un précipité.

Matières colorantes basiques.

1. Précipité par les alcalis, jaune floconneux, se dissolvant dans l'éther en jaune pur avec magnifique dichroïsme vert, **Phosphine.**

2. Précipité par les alcalis, blanc de lait, se dissout dans l'éther sans lui communiquer de coloration, mais avec une fluorescence vert bleu laiteux, **Flavaniline.**

3. Précipité par les alcalis, blanc de lait; se dissout dans l'éther sans aucune coloration, ni dichroïsme. La solution aqueuse jaune de la matière colorante, bouillie avec de l'acide chlorhydrique, pâlit peu à peu et finit par se décolorer, **Auramine.**

4. Par l'acide chlorhydrique faible, précipité jaune; par l'acide sulfurique concentré, coloration jaune; par la poudre de zinc, décoloration, se recolore à l'air; par la potasse, précipité jaune; par l'acide nitrique, précipité cristallin en liqueur concentrée, **Chrysaniline.**

III. — LA MATIÈRE COLORANTE EST SOLUBLE DANS L'EAU; LA SOLUTION SULFURIQUE EST INTENSIVEMENT COLORÉE.

a. La soude caustique détermine un précipité.

Couleurs azoïques.

1. La matière colorante teint la laine en jaune; la solution aqueuse se prend par le refroidissement en une gelée rouge de sang, **Chrysoïdine.**

2. La teinture sur laine est brun orangé. La solution aqueuse ne se prend pas en gelée par le refroidissement. Solution sulfurique brune, **Vésuvine.**
(Brun Bismarck, brun de phénylène.)

b. La soude caustique ne précipite pas.

1. Solution sulfurique jaune, devenant rouge saumon par la dilution. Solution aqueuse jaune, **Jaune solide.**

2. Solution sulfurique jaune, devenant rouge carmin par la dilution.
Solution aqueuse jaune, déposant par le refroidissement des paillettes à éclat doré. Les acides étendus font naître dans la solution un précipité rouge, violacé miroitant, **Orangé de méthyle.**

Orangé d'éthyle.
Orangé III.

3. Solution sulfurique violette, devenant plus rouge par la dilution, avec formation concomitante d'un précipité gris d'acier.
Dissolution dans l'eau jaune, cristallisant par le refroidissement. Précipité presque insoluble par le chlorure de calcium ou le chlorure de baryum, **Tropéoline OO.**
Orangé IV.
(Jaune de diphénylamine.)

4. Solution sulfurique bleu vert, devenant violette par la dilution, avec précipité bleu à reflets d'acier.
Solution aqueuse jaune, cristallisant par le refroidissement. Le chlorure de baryum précipite un sel jaune, qui cristallise dans beaucoup d'eau en feuillets scintillants, **Jaune N.**
(Poirrier.)

5. Solution sulfurique vert jaune, passant au violet avec précipité gris par la dissolution.
Solution aqueuse jaune cristallisant à froid par le chlorure de calcium, précipité orangé devenant rouge cristallin à l'ébullition, **Lutéoline.**

6. Solution sulfurique rouge carmin, virant au jaune par la dilution.
Solution aqueuse jaune, souvent trouble, devenant rouge foncé, quelquefois violette, par l'addition de soude alcoolique, **Citronine.**
(Jaune indien, curcumine.)

7. Solution sulfurique orangé foncé, ne se modifiant pas par la dilution.
Solution aqueuse orangé; par addition de chlorure de calcium, magnifique cristallisation du sel de calcium en feuillets, **Orangé G.**

8. Solution sulfurique orangé brun, sans modification par la dilution.
Solution aqueuse jaune, l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique détermine une cristallisation en feuillets jaunes; en forçant la dose d'acide chlorhydrique, séparation de l'acide libre en aiguilles grises, **Trapéoline O.**
(Chrysoïne.)

9. Solution sulfurique rouge carmin, devenant orangée par la dilution.
Solution aqueuse rouge orangé; le chlorure de calcium précipite un beau sel de calcium rouge, qui cristallise, dans beaucoup d'eau bouillante, en aiguilles, **Orangé II.**
(Orangé de β-naphtol, mandarine.

10. Solution sulfurique violette, devenant orangée par la dilution.
Dissolution dans l'eau rouge orangé, devenant rouge carmin par l'addition de soude caustique, **Tropéoline OOO.**
(Orangé I.

11. Par l'acide chlorhydrique faible, précipité jaune foncé; par l'acide sulfurique concentré, coloration brun jaune; par le chlorure de calcium précipité blanc; par la poudre de zinc décoloration, **Aurantia.**
(Hexanitrodiphénylamine.)

12. Par l'acide chlorhydrique faible, précipité jaune paille; par l'acide sulfurique concentré, précipité jaune; par le chlorure de calcium, précipité rouge brun; par la potasse, coloration rouge cerise; par la poudre de zinc, rien, **Nitroalizarine.**

C. *Matières colorantes bleues.*

1. Le produit est tout à fait insoluble dans l'eau; il se dissout dans l'alcool avec des nuances variant du bleu violet au bleu pur. L'acide chlorhydrique ajouté à la liqueur alcoolique n'en modifie pas la nuance, mais détermine la précipitation de petits cristaux microscopiques verts. Les alcalis font virer la liqueur au rouge brun. L'acide sulfurique concentré dissout la matière colorante en rouge brunâtre clair, **Bleus de rosaniline.**
Bleus de diphénylamine.

Distinguer ces matières colorantes par les nuances qu'elles fournissent en teinture, notamment en examinant les échantillons à la lumière artificielle.

2. La matière colorante est insoluble dans l'eau. La solution alcoolique se colore en rouge sous l'action de l'acide chlorhydrique; les alcalis n'en modifient pas la coloration, **Indophénol.**

3. Matière colorante facilement soluble dans l'eau; l'acide chlorhydrique la précipite en vert, les alcalis en violet rouge. La poudre de zinc décolore la liqueur, qui reprend sa teinte à l'air. La matière colorante contient du zinc, **Bleu de méthylène.**

4. Produit moyennement soluble dans l'eau. Coloration jaune brunâtre par les acides et précipité rouge brun par les alcalis, **Bleu Victoria.**

5. Le produit est bien soluble dans l'eau; les alcalis décolorent presque entièrement la liqueur. La laine extrait la matière colorante du bain alcalin et, lavée à l'eau, puis traitée par un bain acidulé, elle paraît intensivement colorée en bleu, **Bleus alcalins R à 6 B.**

Les différents degrés de phénylation s'estiment par la nuance obtenue.

6. Le produit est bien soluble dans l'eau; la laine ne se teint que sur bain acide. La solution aqueuse n'est pas précipitée par les alcalis; la poudre de zinc la décolore durablement, **Bleus coton R à 6 B.**

7. Produit bien soluble dans l'eau, ne teignant que sur bain acide. La poudre de zinc et l'ammoniaque engendrent une cuve, c'est-à-dire une liqueur incolore dont la nuance primitive reparaît sous l'action de l'air. L'acide nitrique dilué provoque une décoloration définitive à l'ébullition, **Carmin d'indigo.**

8. Produit insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool. La liqueur alcoolique est colorée par les alcalis en nuances variant du brun rouge au violet. L'acide sulfurique concentré dissout le produit avec une couleur bleue, **Indulines R à 6 B.**

9. Produit soluble dans l'eau; les acides précipitent la liqueur aqueuse en bleu; les alcalis la colorent en nuances variant du rouge au violet; la poudre de zinc et l'ammoniaque forment une cuve. L'acide nitrique à l'ébullition ne décolore pas la liqueur, **Indulines solubles.**

10. Le produit commercial est en pâte de nuance grise. La soude caustique, en présence de l'air, détermine aussitôt la coloration bleue, augmentant peu à peu d'intensité, **Leukindophénol.**

11. Même forme commerciale que le précédent. Le produit dissous dans la soude caustique ne se colore pas immédiatement; ce n'est que par l'addition de sucre réducteur et en portant la liqueur à l'ébullition qu'il se produit un précipité bleu d'indigotine cristallisée, **Acide orthonitrophénylepropiolique.**

12. Par l'acide chlorhydrique faible, coloration rouge; par l'acide sulfurique concentré, même coloration; par le chlorure de calcium, rien; la poudre de zinc décolore, mais le liquide se recolore promptement à l'air; par la potasse bleu persistant. Fond à 269°, **Bleu d'alizarine**

CHAPITRE X

BOISSONS FERMENTÉES AUTRES QUE LE VIN

BIÈRE

ANALYSE DE LA BIÈRE ET DES SUBSTANCES EMPLOYÉES A SA FABRICATION.

L'analyse de la bière comprend principalement la détermination de l'alcool, de l'extrait sec, de l'acide carbonique, de la dextrine et de la glucose.

Avant de décrire les procédés d'analyse de la bière, nous énumérerons rapidement les essais que l'on peut avoir à faire des matières premières de cette fabrication; ce sont les essais du houblon, de l'orge, de la levure et de l'eau qui convient pour la brasserie.

§ 1. — EXAMEN DU HOUBLON.

Pour apprécier la valeur du houblon on prélève un échantillon moyen de 100 cônes; le poids de cet échantillon varie entre 10 et 20 grammes; on note ce poids. On procède ensuite au triage des cônes sur un tamis, en s'aidant d'une petite pince pour détacher les folioles une à une. On place à part dans une capsule la tige médiane et les fragments des semences, débarrassés au préalable de la poussière jaune ou lupuline qui pourrait y adhérer.

On frotte ensuite les folioles sur le tamis à l'aide d'un pinceau, de façon à détacher entièrement la lupuline, que l'on recueille sous le tamis, sur un papier glacé noir. On pèse la lupuline rassemblée sur le papier et, d'autre part, on prend aussi le poids des tiges, des folioles et des semences.

La teneur en lupuline doit être aussi élevée que possible, et celle des semences au contraire très faible; la couleur de la lupuline doit être d'un beau jaune, si la teinte est brune, et si la matière est grasse au toucher, cela indique que le houblon est trop vieux.

Mais la qualité du houblon ne varie pas toujours en raison directe de sa teneur en lupuline.

Extrait alcoolique. — On se sert à cet effet de l'appareil Soxhlet, consistant en un petit ballon surmonté d'un appareil à épuisement vertical, se continuant par un réfrigérant ascendant; le houblon, fortement tassé (environ 7 à 8 grammes) est mis dans un tube cylindrique ouvert aux deux bouts; à la partie inférieure, on ferme ce tube par une rondelle de papier à filtrer bien ficelé; à la partie supérieure on le recouvre tout simplement d'une rondelle de papier semblable, on épuise par l'alcool jusqu'à ce que celui-ci passe tout à fait clair à travers le siphon aboutissant au ballon (l'opération nécessite toujours plusieurs heures); l'extrait est calculé par différence de poids du petit tube cylindrique au commencement et à la fin de l'expérience, plus il y a d'extrait, plus le houblon passe pour être bon.

Essai du soufrage. — On emploie souvent l'acide sulfureux pour blanchir et désinfecter les houblons vieux ou avariés. Pour savoir si un houblon a été soufré, on prend une dizaine de cônes de houblon que l'on introduit dans un ballon à col étroit avec 50 centimètres cubes d'eau, on ajoute ensuite du zinc et de l'acide chlorhydrique. L'hydrogène naissant transforme l'acide sulfureux en acide sulfhydrique que l'on caractérise en suspendant dans le col du ballon une bandelette de papier imprégné d'acétate de plomb. Si le papier se colore en brun ou en noir, cela indique que le houblon a été soufré.

Il est essentiel de faire une opération semblable à blanc pour s'assurer de la pureté des réactifs, et de ne pas laisser l'extrait de houblon en contact trop prolongé avec l'hydrogène naissant, il pourrait se dégager de l'acide sulfhydrique au bout d'un certain temps, même avec le houblon naturel. Le houblon soufré donne déjà, au bout de quelques minutes (quinze minutes au plus), un dégagement d'acide sulfhydrique.

On a observé quelquefois des additions d'absinthe faites au houblon avant de le mettre en vente. Pour rechercher l'absinthe il faut se servir des méthodes que nous indiquerons plus loin, au sujet des succédanés du houblon.

§ 2. — ESSAI DE L'ORGE.

On prépare un bon échantillon moyen, qu'on conserve pour l'analyse, dans un flacon bien bouché. On peut se contenter, pour fixer la valeur d'une orge de brasserie, de déterminer la pesanteur, l'humidité, le pouvoir germinatif et l'amidon; mais souvent on dose aussi les matières azotées, les cendres et l'acide phosphorique et quelquefois encore l'extrait alcoolique et la matière grasse.

Pesanteur de l'orge. — Cette détermination ne fournit qu'un renseignement secondaire; on fixe le poids d'un volume déterminé d'orge que l'on ramène au litre ou à l'hectolitre.

Le *taux d'humidité* présente une importance particulière, quand on achète l'orge au poids. Il faut aussi tenir compte de la teneur en eau pour la conservation de l'orge en silos.

Les orges qui renferment plus de 10 à 12 pour 100 d'humidité ne se conservent pas bien en silos et subissent des fermentations qui les rendent impropres à la production d'un bon malt.

La dessiccation prolongée à 100 degrés permet de déterminer la proportion l'eau.

Pouvoir germinatif de l'orge. — On peut employer pour cet essai un germoir en terre cuite poreuse ; cet appareil ne permet pas d'opérer sur une grande quantité de grains, ce qui diminue l'exactitude des résultats. Il est préférable de peser 50 grammes d'orge qu'on laisse ramollir dans l'eau pendant quelques heures ; puis on étend les grains sur du papier buvard maintenu humide et on place le tout dans un endroit ayant une température de 18 à 20°. On abandonne les échantillons à eux-mêmes jusqu'à ce que la germination se produise, en ayant soin d'ajouter de l'eau pour conserver aux papiers leur humidité initiale.

On compte le nombre des grains germés et non germés, le rapport entre le nombre de grains germés, et le nombre de grains total donne le pouvoir germinatif ; mais il est bon de se souvenir qu'on a observé quelquefois que le pouvoir germinatif d'une même orge varie avec le temps et qu'une orge nouvelle, germant mal, germe souvent très bien après quelque temps de conservation.

Analyse de l'orge. — On prélève 100 à 150 grammes de l'échantillon d'orge que l'on avait conservé dans un flacon bouché. On dessèche ce nouvel échantillon à l'étuve, et on le passe à plusieurs reprises au moulin, de manière à diviser le grain aussi parfaitement que possible. Ce nouvel échantillon est conservé dans un flacon et servira pour les dosages que nous allons énumérer ; on en détermine l'humidité.

Dosage de l'amidon. — On pèse 2 grammes de cette orge finement moulue que l'on place dans un flacon de 125 centimètres cubes, à goulot étroit, puis on verse dans le flacon 100 centimètres cubes d'acide sulfurique à 2 pour 100 ; on place le flacon dans un bain-marie à niveau constant, puis on chauffe lentement ; quand le liquide est porté à l'ébullition on bouche et on ficelle. Après avoir chauffé pendant 5 heures, on termine le dosage de l'amidon, en opérant comme il a été indiqué pour l'analyse des fourrages. On obtient ainsi l'amidon, mais dont la quantité est augmentée de celle d'autres substances saccharifiables, telles que de la cellulose, etc. Ce procédé est donc loin d'être précis.

On peut aussi se servir de la méthode de M. Maercker, qui effectue la dissolution de l'amidon sous pression, dans un flacon bouché. On triture 2 grammes d'orge moulue, avec de l'eau, puis on l'introduit dans le flacon en ajoutant peu à peu 40 centimètres cubes d'eau et on chauffe pendant 3 heures au bain d'huile à 130-140° ; l'amidon se solubilise ainsi. Après avoir laissé refroidir à 80° environ, on filtre rapidement sur un tampon d'amiante, et on lave à l'eau bouillante le résidu insoluble. Dans le liquide filtré amené à 100 centimètres cubes, on transforme l'amidon solubilisé en glucose, par l'ébullition maintenue pendant 3 heures avec 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et l'on dose le sucre par pesées.

Au laboratoire de brasserie de Munich on opère de la manière suivante : 3 grammes d'orge finement broyée, d'une teneur en eau connue, sont pesés et mis dans un petit vase à couvercle, en cuivre, d'une contenance de 100 centimètres cubes ; on ajoute 50 grammes d'eau et on abandonne le tout pendant environ 4 heures dans une marmite de Papin, à 3 ou 3,5 atmosphères ; dès que la pression est retombée à une atmosphère, on ouvre avec précaution et à travers un filtre en verre laineux ou

à perles, on filtre rapidement dans un flacon qui est en communication avec une bonne trompe à eau; on lave à différentes reprises avec de l'eau bouillante, en s'assurant, au moyen de la dissolution d'iode, que le liquide qui passe et les résidus restants ne renferment plus d'amidon; on ajoute ensuite 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré pour la saccharification, on chauffe environ 3 heures dans un bain-marie à 100°, jusqu'à réduction du volume primitif à peu près au tiers; on neutralise avec de la lessive de soude d'un poids spécifique de 1,33, de façon que la liqueur reste encore faiblement acide; on filtre et on complète à 250 centimètres cubes avec de l'eau.

10 centimètres cubes du liquide filtré sont ensuite traités par 30 centimètres cubes de liqueur de Fehling; le nombre de milligrammes de cuivre métallique obtenus, après réduction du sous-oxyde, sert à trouver la quantité de sucre correspondante; on emploie, à cet effet, les tables d'Allihn qui indiquent le nombre de milligrammes de sucre correspondant à tant de cuivre; 90 d'amidon étant égaux à 100 de glucose, on n'a qu'à multiplier par 0,9 pour avoir la teneur en amidon, d'où l'on peut revenir facilement à la composition centésimale.

On se sert, en Allemagne, de petits tubes à réactifs à boules, terminés par un tube capillaire pour recevoir le précipité de sous-oxyde de cuivre.

La boule est remplie de verre laineux, le tube contient jusqu'à un certain niveau de l'amiante (couche de 1 à 1,5 centimètre). Ce dernier ne doit être ni trop tassé ni trop meuble, de façon à laisser écouler rapidement le liquide filtré, sans cependant permettre le passage de la moindre trace de sous-oxyde de cuivre; les tubes sont placés dans l'appareil de Woulf en communication avec une bonne trompe à eau (la trompe fonctionne pendant qu'on verse l'oxyde de cuivre, l'écoulement doit être assez rapide).

Pour préparer ces tubes, on commence par y mettre le verre laineux et l'amiante, on les lave ensuite à la lessive de soude, puis à l'eau chaude, en tassant plus ou moins, suivant la rapidité de l'écoulement, puis on continue le lavage à l'acide azotique, à l'eau bouillante, à l'alcool et à l'éther; chaque tube desséché est pesé et peut servir pour l'expérience; on a l'habitude d'en préparer toujours une certaine quantité à l'avance.

Après leur emploi, on n'a qu'à dissoudre le cuivre par l'acide nitrique, laver à l'eau bouillante, à l'alcool, à l'éther; sécher et peser.

L'emploi de ces tubes nécessite la présence d'une bonne trompe à eau, leur principal avantage réside dans le lavage facile du sous-oxyde de cuivre.

Détermination des cendres. — On incinère lentement 2 grammes d'orge dans une capsule en platine.

Pour empêcher des pertes d'acide phosphorique, il est prudent de mélanger avant l'incinération, l'orge moulue avec $0^{gr},5$ de chaux éteinte. Les cendres contiennent alors l'acide phosphorique à l'état de phosphate de chaux tribasique. On les traite par l'acide nitrique et on termine le dosage à l'état de phosphomolybdate comme il est dit § 14, chap. II, 1re partie.

Dosage des matières azotées. — Le dosage se fait par la méthode de Kyeldahl en opérant comme on l'a indiqué à propos de l'analyse des graines fourragères. Le résultat du dosage d'azote multiplié par 6,25 donne le taux des matières azotées,

dont la détermination présente un certain intérêt quand on veut soumettre des matières amylacées à la fermentation, car elles servent d'aliment à la levure.

La matière grasse de l'orge est dosée en épuisant par l'éther, dans un tube à déplacement et pendant assez longtemps, l'orge moulue très fin.

L'extrait alcoolique ne présente pas un grand intérêt ; on le détermine en épuisant l'orge moulue par l'alcool bouillant amené à 70 degrés centésimaux et évaporant à sec au bain-marie le liquide ainsi obtenu.

§ 3. — EXAMEN DE LA LEVURE.

La levure que l'on emploie dans les brasseries est presque toujours le produit secondaire d'une précédente opération, cependant dans quelques grandes brasseries on cultive à part des levures, de manière à avoir toujours la même qualité.

L'étude de la pureté et des qualités physiologiques de la levure ne peut se faire qu'à l'aide du microscope ; un grossissement de 150 diamètres suffit pour cet examen. Le contenu des cellules de levure en voie de développement consiste en un protoplasma lisse et brillant, portant une vacuole dans son milieu. La levure se développe par bourgeonnement ; la levure basse est constituée presque exclusivement par des cellules isolées ; la levure haute au contraire se présente ordinairement en ramifications de 10 à 20 articles. Lorsque l'accroissement de la levure a été rapide, on trouve les cellules réunies deux par deux, rarement trois par trois.

Un des caractères d'une bonne levure est de se déposer aisément dans l'eau sous forme d'une masse compacte.

On peut étudier la faculté de multiplication d'une levure en faisant un essai de culture dans un petit ballon Pasteur de 100 centimètres cubes, que l'on remplit à moitié d'eau de levure obtenue en filtrant une décoction de levure et à laquelle on ajoute un peu de sucre; on stérilise le milieu de culture en le chauffant à 110°, puis on y sème, après refroidissement, un peu de levure prélevée par le bout d'un fil de platine, et on abandonne le tout à la fermentation à une température se rapprochant autant que possible des conditions de la fabrication de la bière. La fermentation terminée, on se rendra compte du pouvoir germinatif de la levure en déterminant le poids sec de la levure formée.

La faculté de fermentation est déterminée soit par la mesure de l'acide carbonique dégagé, soit par différence du poids du liquide soumis à la fermentation.

§ 4. — ESSAI DU MALT OU ORGE GERMÉE.

On dose l'humidité du malt en le desséchant à 110°.

L'extrait est déterminé dans le malt de la manière suivante :

On prend, d'après Balling, 100 grammes de malt moulu qu'on place dans une petite chaudière tarée; on ajoute 400 centimètres cubes d'eau et on laisse macérer pendant une heure à froid, puis on chauffe pendant 40 ou 50 minutes, au bain-marie, sans dépasser la température de 60 degrés. On s'assure à ce moment, au moyen de la solution d'iode, qu'il ne reste plus d'amidon ; s'il y avait bleuissement,

il faudrait continuer à chauffer. L'amidon ayant disparu, on porte le liquide à une température voisine de l'ébullition. La chaudière et son contenu sont alors abandonnés au refroidissement ; on porte le tout sur la balance et l'on ajoute assez d'eau pour que le contenu pèse 533 grammes. On admet généralement que le malt renferme 33 pour 100 de matières insolubles (drèches), ce qui ramène le liquide réel à 500 grammes. On laisse refroidir à 15 degrés et on prend la densité du liquide au moyen d'un densimètre spécial (Balling). Une table indique la richesse correspondante du moût en extrait.

A Munich on opère d'une manière différente : 50 grammes de malt finement moulu, d'une teneur en eau connue, sont placés dans un vase cylindrique en cuivre exactement taré ; d'un autre côté, on a chauffé 200 grammes d'eau dans un double bain-marie ; dès que la température de 45° est atteinte, on les ajoute aux 50 grammes de malt ; on maintient cette température de 45° constante pendant une demi-heure, en retirant le vase ou en chauffant davantage, dès que les 45° sont dépassés ou non atteints ; on élève ensuite rapidement la température jusqu'à 70°, et on note le temps qu'il faut pour que la saccharification soit complète (*un malt de première qualité n'a pas besoin de plus d'une demi-heure*) ; *on s'assure* de la disparition de l'amidon, à l'aide de la solution iodée.

La saccharification finie, on abaisse la température à celle de l'air ambiant, en ajoutant de l'eau froide et on amène à 400 grammes exactement, on filtre et on prend la densité du liquide filtré à l'aide du picnomètre ou d'un aréomètre (saccharomètre).

Tableau I

Correction du densimètre pour les moûts à diverses températures

Le densimètre étant réglé à 15°, il faut ajouter les chiffres suivants au poids du litre en grammes.

DENSITÉ	TEMPÉRATURES														
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
100	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,7	3,0
101	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,5	2,8	3,1
102	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,3	2,6	2,9	3,2
103	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,9	2,1	2,4	2,7	3,0	3,3
104	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,9	2,1	2,4	2,7	3,0	3,3
105	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,9	2,2	2,5	2,8	3,1	3,4
106	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,3	2,6	2,9	3,2	3,5
107	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,9	2,2	2,5	2,8	3,1	3,4	3,7
108	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,9	2,2	2,5	2,8	3,1	3,4	3,8
109	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	2,0	2,3	2,6	2,9	3,1	3,5	3,9
110	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,3	2,6	2,9	3,2	3,6	4,0

On peut, avec la même table, corriger la densité de la bière privée d'alcool.

TABLEAU II

Donnant la richesse en extrait du moût et de la bière correspondant aux densités.

DENSITÉ à 15°	POIDS DE L'EXTRAIT CONTENU		DENSITÉ à 15°	POIDS DE L'EXTRAIT CONTENU		DENSITÉ à 15°	POIDS DE L'EXTRAIT CONTENU	
	dans 100 gr.	dans 100 c. c.		dans 100 gr.	dans 100 c. c.		dans 100 gr.	dans 100 c. c.
1,0019	0,50	0,50	1,0313	8,00	»	1,0564	»	15,01
1,0038	1,00	1,00	1,0324	»	8,52	1,0594	14,99	»
1,0057	1,49	1,50	1,0334	8,51	»	1,0581	»	15,50
1,0077	2,00	2,02	1,0344	»	9,00	1,0617	15,52	»
1,0097	2,51	»	1,0353	9,02	»	1,0599	»	16,02
1,0096	»	2,50	1,0359	»	9,51	1,0639	16,01	»
1,0115	»	3,00	1,0372	9,50	»	1,0618	»	16,50
1,0116	2,99	»	1,0378	»	10,00	1,0660	16,50	»
1,0134	»	3,51	1,0393	9,99	»	1,0638	»	17,00
1,0136	3,51	»	1,0398	»	10,51	1,0681	17,01	»
1,0153	»	4,01	1,0414	10,50	»	1,0657	»	17,50
1,0155	4,00	»	1,0417	»	11,01	1,0701	17,50	»
1,0171	»	4,50	1,0434	11,00	»	1,0675	»	18,00
1,0174	4,50	»	1,0435	»	11,50	1,0724	18,08	»
1,0190	»	5,02	1,0454	11,50	»	1,0693	»	18,50
1,0193	5,01	»	1,0453	»	12,00	1,0746	18,51	»
1,0208	»	5,51	1,0475	12,01	»	1,0712	»	19,01
1,0212	5,50	»	1,0472	»	12,50	1,0769	19,00	»
1,0227	»	6,00	1,0495	12,50	»	1,0731	»	19,50
1,0233	6,02	»	1,0491	»	13,01	1,0792	19,49	»
1,0246	»	6,50	1,0516	13,02	»	1,0751	»	20,02
1,0252	6,50	»	1,0509	»	13,50	1,0814	20,00	»
1,0264	»	7,00	1,0536	13,51	»	1,0771	»	20,50
1,0271	7,01	»	1,0528	»	14,01	1,0791	»	21,00
1,0282	»	7,51	1,0556	14,01	»	1,0810	»	21,52
1,0291	7,51	»	1,0546	»	14,51	1,0828	»	22,01
1,0303	»	8,01	1,0575	14,49	»	»	»	»

§ 5. — ANALYSE DU MOUT DE BIÈRE.

Il est important de connaître le rapport de la maltose à la non-maltose.

Le sucre contenu dans l'extrait de malt peut être dosé très simplement et avec une exactitude suffisante pour les usages techniques, à l'aide de la liqueur de Fehling, d'après le procédé Reischauer.

Son appareil se compose d'un support à douze bras, rayonnés, munis de pinces, à l'aide desquelles sont maintenus autant de verres à réactifs; le tout est plongé dans un bain-marie. 5 centimètres cubes de liquide filtré sont étendus à 200 centimètres cubes; à l'aide d'une pipette dont les traits indiquent 1^{cc},5, 1,4, 1,3, 1,2, 1,1, 1,0, 0,9, etc., on verse dans chacun des tubes à essai, autant de liqueur

de Fehling, et on ajoute 5 centimètres cubes de la solution sucrée diluée, en soufflant, afin de bien mélanger les deux liquides. On plonge ensuite le support dans un bain-marie d'eau bouillante, jusqu'à ce qu'il y ait un dépôt très net ; après la réaction, le liquide d'une partie des tubes sera décoloré, tandis qu'une autre aura conservé sa couleur bleue ; entre ces deux colorations se trouve le tube, qui ne contient ni trop de solution de cuivre non décomposée, ni trop de maltose ; on s'assure de l'exactitude du résultat en filtrant rapidement et en faisant la contre-épreuve avec une solution de glucose pur.

Soient K le nombre de centimètres cubes de solution de cuivre décomposés, *Se* le poids spécifique du moût non étendu, W le volume du moût étendu nécessaire (dilution de 1 à 40 si 50 grammes de malt ont été dilués à 400 grammes de moût), *n* le facteur de dilution ; on aura maltose $Mt = \frac{0.75 \times K \times n}{W \times Se}$; si maintenant les quantités de l'extrait *e* et de maltose *Mt* dans 100 parties du moût sont connues, la formule suivante indiquera le rapport du sucre au non-sucre :

$$Mt : (e - Mt) = 1 : \frac{e}{Mt} - 1.$$

Dextrine. — Le dosage peut se faire avec une exactitude assez grande à l'aide de la déviation totale du polarimètre.

La teneur en maltose, multipliée par 2,5, donne la rotation de la maltose ; celle-ci, retranchée de la déviation totale, donne la rotation de la dextrine, et cette dernière, divisée par 3,4, donne en grammes la teneur en dextrine.

Dosage des éléments azotés dans le moût. — On emploie la méthode Kjeldahl et on traite 5 centimètres cubes de moût par 20 centimètres cubes d'acide sulfurique.

Acidité du moût. — Elle se détermine avec une solution de baryte étendue de façon qu'un centimètre cube soit neutralisé par un centimètre cube d'acide sulfurique titré décime. On opère sur 100 centimètres cubes de moût et on suit les progrès de la neutralisation en déposant de temps en temps une goutte de moût sur du papier neutre de tournesol ; on exprime généralement l'acidité par les centimètres cubes d'alcali normal nécessaire pour la neutralisation de 100 centimètres cubes de moût employés.

La *viscosité* du moût de bière et de toute autre solution peut être déterminée au moyen du viscosimètre, sorte de pipette bouchée à sa partie supérieure avec un tube, en observant le temps *t* qu'un certain volume du moût met à s'écouler de l'appareil et le comparant avec le temps *t'* d'un égal volume d'eau distillée = 100.

Le viscosimètre est placé dans une cloche à douille, renversée, que l'on remplit d'eau à 15°.

Si la viscosité de l'eau est égale à 100, la viscosité V du moût sera donnée par la formule $V = \frac{100t}{t'}$.

La *coloration du moût* peut avoir quelque intérêt dans la fabrication de la bière.

On appréciera cette coloration en se servant du colorimètre de Dubosq, ou de ceux de Laurent ou de Salleron.

Essai du pouvoir diastasique du malt (Méthode Kjeldahl-Lintner). — M. Kjeldahl, par une série d'expériences, était arrivé à trouver que le rapport entre la richesse diastasique de deux extraits de malt pouvait être exprimé par la transformation en sucre qu'exercent les deux extraits sur un même poids d'amidon, à la même température et pendant la même durée de temps, à la condition que les proportions de sucre ne soient pas supérieures à 25 à 30 (dextrose) ou 30 à 45 (maltose); c'est ce qu'il a appelé la loi de la proportionnalité, c'est-à-dire que les quantités de sucre croissent proportionnellement aux quantités de solution diastasiques employées, aussi longtemps que la quantité d'amidon transformée en glucose n'atteint pas 25 à 30 pour 100.

Voici comment M. Lintner a modifié l'ancienne méthode Kjeldahl : pour préparer la liqueur d'essai, on pèse deux grammes d'amidon séché à l'air, on les place dans un flacon en verre; on y ajoute 10 centimètres cubes d'une solution concernant 0.1 pour 100 d'acide chlorhydrique et 60 centimètres cubes d'eau distillée; on couche la bouteille bien ficelée et on la place dans un bain d'eau bouillante, en ayant soin de l'agiter de temps à autre, pendant trente minutes; on obtient ainsi une liqueur opalescente très fluide et réduisant la solution de Fehling; on neutralise ensuite exactement les 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique décime par une solution de lessive de soude décime, et on ramène à 100 centimètres cubes.

D'autre part, on prépare son extrait de malt en abandonnant 25 grammes de malt finement brisé avec 500 centimètres cubes d'eau pendant 6 heures, afin de dissoudre ainsi complètement la diastase; en refiltrant trois ou quatre fois le premier liquide, on obtient un liquide suffisamment limpide pour servir à l'expérience.

On place dans un support 10 tubes à essai d'au moins 2 centimètres de diamètre avec 10 centimètres cubes de la solution amidonnée; on ajoute dans ces différents tubes $0^{cc},1$, $0^{cc},2$, $0^{cc},3$ jusqu'à 1 centimètre cube de l'extrait de malt; on note le temps et on abandonne les deux liquides bien intimement mélangés par agitation, exactement pendant une heure à la température de 17°.

Au bout de ce temps, on ajoute dans chaque tube 5 centimètres cubes de liqueur de Fehling, on mélange intimement et on abandonne le support avec les tubes pendant 10 minutes à la température de l'eau bouillante; il y aura deux tubes dont l'un faiblement bleu, l'autre incolore ou jaunâtre; on prendra le tube incolore ou la moyenne du dernier tube bleu et du premier tube jaunâtre, comme indiquant la quantité de diastase capable de transformer en sucre assez d'amidon pour réduire les 5 centimètres cubes de liqueur de Fehling ajoutés.

On peut ainsi comparer entre elles les différentes quantités de diastase nécessaires dans les différents essais pour réduire 5 centimètres cubes de liqueur de Fehling.

Eu égard à la quantité d'extrait contenue dans notre liqueur, le pouvoir réducteur des 5 centimètres cubes de liqueur de Fehling est exprimé par 14 évalué en maltose, pouvoir qui reste donc bien entre les limites de la loi de proportionnalité de Kjeldahl.

Le sucre contenu dans notre liquide amidonné, ainsi que celui de l'extrait de

malt, peut être négligé ; il n'est pas non plus nécessaire de tenir compte de la dilution provoquée par l'addition d'un centimètre cube d'extrait de malt.

Pour le malt torréfié, on emploie l'extrait tel qu'il a été obtenu ; pour le malt vert, par contre, l'extrait doit être étendu de la moitié de son volume d'eau.

On adopte 100 comme pouvoir diastasique si, dans les conditions de l'expérience, $0^{cc},1$ d'extrait obtenu d'après les données ci-dessus est capable de réduire 5 centimètres cubes de liqueur de Fehling. Supposons qu'il ait fallu $0^{cc},75$ d'extrait pour réduire 5 centimètres cubes, le *pouvoir diastasique* x sera exprimé par :

$$\frac{100}{x} = \frac{0,75}{0,1}; \quad x = 13,3$$

par rapport au malt séché à l'air avec 8 pour 100 d'eau et $x = 14,4$ par rapport à la matière sèche.

§ 6. — ANALYSE DE LA BIÈRE.

Les élements qu'on détermine généralement dans la bière sont l'acide carbonique, l'alcool, l'extrait apparent et l'extrait sec, l'acidité, la dextrine, le glucose et les cendres.

Dosage de l'acide carbonique. — On se servira pour cette opération de l'appareil (fig. 70) que nous avons décrit en parlant de l'analyse des cendres végétales. Le réfrigérant de l'appareil sera mis en relation avec une trompe à mercure.

Pour faire le vide dans l'appareil on introduira 20 à 30 centimètres cubes d'eau dans le petit ballon, en ayant soin que la douille de l'entonnoir de ce petit ballon soit remplie d'eau. On fait bouillir l'eau et, après quelques instants, on fait marcher la trompe. Le vide étant obtenu, on place, sur l'orifice de la trompe, une cloche graduée de 100 centimètres cubes.

On prend une éprouvette à pied, large et suffisamment haute pour qu'on puisse y placer une pipette de 20 centimètres cubes et la remplir sans aspiration, en la plongeant dans l'éprouvette.

Afin d'éviter le dégagement d'acide carbonique et la production de la mousse, on incline l'éprouvette en y versant la bière ; on peut aussi placer au fond de l'éprouvette une légère couche d'huile qui s'élève avec la bière et retarde le dégagement d'acide carbonique. La pipette plongée jusqu'au fond de l'éprouvette, puis bouchée avec l'index, est retirée, on affleure à 20 centimètres cubes et on verse lentement la bière dans l'entonnoir de l'appareil en ouvrant légèrement la pince ; quand la bière a pénétré dans le ballon, on lave une ou deux fois l'entonnoir avec un peu d'eau.

Le transvasement préalable dans une éprouvette fait toujours perdre du gaz ; il vaut donc bien mieux prélever directement les 20 centimètres cubes de bière dans le récipient qui contient l'échantillon à examiner et qu'on évite d'agiter.

La bière au moment où elle pénètre dans le ballon où l'on a fait le vide, a de fortes tendances à mousser, on peut remédier à cet inconvénient, en ajoutant au préalable quelques gouttes d'huile dans le ballon, ou bien encore abattre la mousse en versant dans le ballon une solution de sel marin à 10 pour 100.

On extrait avec la trompe la totalité de l'acide carbonique, qui se rend dans la cloche ; il faut vers la fin de l'opération chauffer légèrement de manière à produire une ébullition soutenue. Le réfrigérant condense l'eau et l'alcool, qui refluent dans le ballon. On mesure le volume de gaz recueilli et on prend la hauteur de la colonne de mercure, au-dessus du niveau de la cuve à mercure ; puis l'acide carbonique est

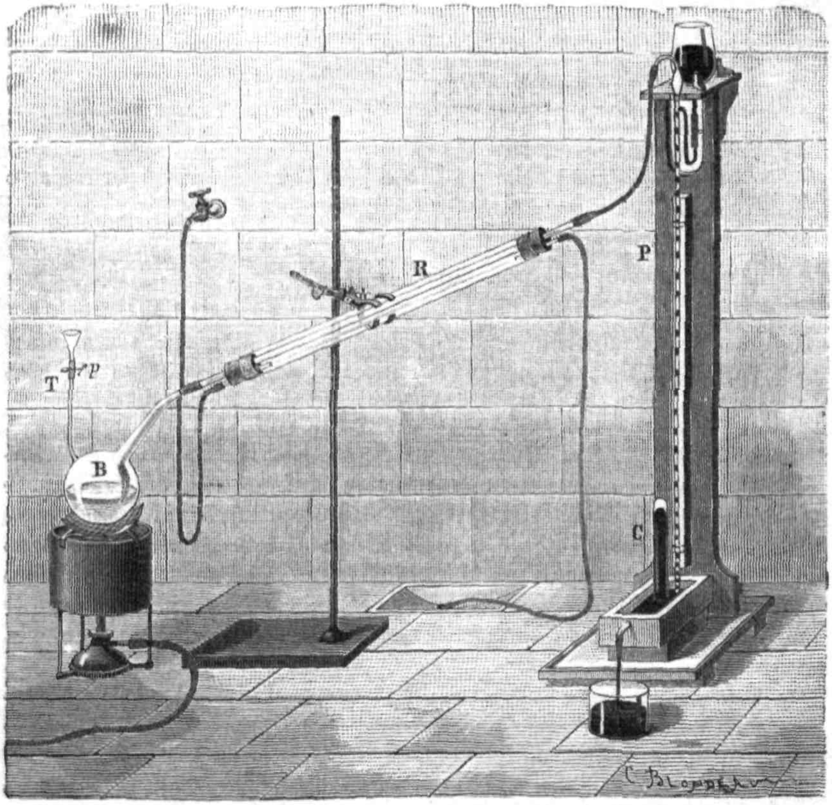


Fig. 70.

absorbé par 2 centimètres cubes environ de potasse au tiers, qu'on fait pénétrer dans la cloche au moyen d'une pipette recourbée. Si le gaz n'est pas absorbé intégralement, on lit le volume restant, qu'on retranche du volume primitif, après avoir ramené les deux volumes à 0 degré et à 760. La différence donne l'acide carbonique, dont on rapporte le volume à 1 litre de bière.

Densité. — On remplit un flacon de 1 litre, aux deux tiers, avec de la bière, on agite pour favoriser le dégagement d'acide carbonique et on ouvre souvent le flacon. La densité est prise, dans la bière privée presque complètement d'acide carbonique, avec un densimètre ordinaire.

Dosage de l'alcool. — On prive la bière de la plus grande partie de l'acide carbonique, comme nous venons de le dire pour la prise de densité.

On opère la distillation comme pour le vin sur 225 centimètres cubes de bière, dans un ballon de 1 demi-litre; on recueille dans une éprouvette 75 centimètres cubes de liquide. La présence de l'acide carbonique et de l'acide acétique rend impossible dans le produit recueilli une observation alcoométrique exacte; il faut procéder à une nouvelle distillation en retenant ces acides. Dans ce but on ajoute aux 75 centimètres cubes recueillis 100 centimètres cubes d'eau de chaux et on distille de nouveau en recueillant 75 centimètres cubes dans lesquels on plonge l'alcoomètre et le thermomètre. Les corrections étant faites, comme pour le vin, on divise par 3 le titre alcoolique trouvé, et on a ainsi la quantité d'alcool contenue dans 100 de bière.

Dosage de l'extrait. — On peut opérer de deux manières différentes : soit en estimant l'extrait, d'après la densité de la bière désalcoolisée et en consultant les tables que nous avons données plus haut; soit en pesant l'extrait sec à 100 degrés.

Détermination approximative de l'extrait. — On prend la densité du liquide débarrassé de l'alcool par l'ébullition et ramené par addition d'eau au volume initial. En consultant les tables on trouve, d'après la densité trouvée, le taux d'extrait pour 100.

Extrait sec à 100. — Le procédé par dessiccation est de beaucoup le plus exact. On évapore dans une capsule tarée, à fond plat, 20 centimètres cubes de bière au bain-marie, comme on l'a indiqué pour le vin. On ne prend le poids définitif qu'au moment où deux pesées successives, à 2 heures d'intervalle, sont concordantes.

Détermination de l'acidité. — On distingue, dans ce dosage, l'acidité due à l'acide acétique ou aux acides volatils et l'acidité produite par l'acide lactique ou les acides fixes.

Il faut tout d'abord chasser complètement l'acide carbonique, en faisant bouillir 100 centimètres cubes de bière au réfrigérant ascendant qui condense l'eau et l'acide acétique et les fait refluer dans le ballon. Quand tout l'acide carbonique est expulsé, on étend le liquide du ballon avec une quantité d'eau suffisante pour obtenir une couleur jaune pâle; on prend l'acidité totale en titrant avec de l'eau de chaux et en se servant de teinture d'orcine comme indicateur. Le volume d'eau de chaux employé correspond à l'acide lactique et à l'acide acétique.

D'un autre côté, on prend également 100 centimètres cubes de bière que l'on évapore au bain-marie à consistance sirupeuse, à ce moment on ajoute 15 à 20 centimètres cubes d'eau et on évapore de nouveau. On recommence cette opération deux ou trois fois; elle a pour but de chasser complètement l'acide acétique.

Quand le résidu sirupeux est bien privé d'acide acétique, on l'étend d'eau et on titre, comme précédemment, avec de l'eau de chaux. Le nouveau titre donne l'acide lactique. On trouvera ainsi par différence l'acide acétique. Le rapport normal des acides fixes aux acides volatils est de 30 à 1.

Cendres. — On évapore, dans une capsule en platine, 200 centimètres cubes de

bière, puis on incinère au rouge sombre. Les cendres de bière ne renferment généralement que de très faibles proportions de carbonates; si elles dégagent beaucoup d'acide carbonique par l'action d'un acide, on peut soupçonner l'addition à la bière des carbonates alcalins.

Dosage du glucose. — On précipite 50 centimètres cubes de bière, par 5 centimètres cubes de sous-acétate de plomb à 10° B., on filtre et on dose le glucose, dans la liqueur filtrée, par décoloration de la liqueur de Fehling.

Dosage de la dextrine. — On peut observer la déviation totale du liquide au polarimètre, après avoir décoloré par du noir animal ou du sous-acétate de plomb, et calculer la dextrine de la manière suivante, avec une certaine approximation : les rotations sont exprimées en degrés. On trouve la rotation de la maltose en multipliant la teneur en maltose par 2,5; celle-ci, retranchée de la déviation totale observée, donne la rotation attribuable à la dextrine et cette dernière rotation divisée par 3,4, donne en grammes le poids de dextrine existant dans 100 de bière. Le procédé suivant donne des résultats plus exacts : on évapore au bain-marie 50 centimètres cubes de bière à consistance sirupeuse : on ajoute au sirop 10 centimètres cubes d'eau et on verse le tout dans 100 centimètres cubes d'alcool à 90°, en agitant fortement, puis on lave le vase avec de l'alcool de même concentration. Il se précipite une masse poisseuse. On filtre sur un filtre taré.

Le résidu est desséché et pesé. Il contient la dextrine, des sels, des matières azotées. On en prélève une partie qu'on incinère pour déterminer les sels; l'autre partie servira pour le dosage de l'azote que l'on fera par la méthode de Kjeldahl; le taux d'azote multiplié par 6,25 donnera les matières albuminoïdes que l'on rapportera au précipité total. En retranchant le poids de ces dernières et celui des cendres rapportés au résidu total obtenu du poids de ce dernier, on aura la quantité pour 100 de dextrine et de gomme.

La solution alcoolique que l'on a obtenue dans ce dosage, renferme le glucose que l'on peut déterminer, après évaporation de l'alcool, soit par la liqueur de Fehling, ou bien encore au polarimètre en décolorant au préalable, le liquide concentré, par le noir animal.

On peut encore doser la dextrine en introduisant directement 50 centimètres cubes de bière, goutte à goutte et en agitant constamment dans 400 centimètres cubes d'alcool absolu. Ce précipité formé contient, comme dans le cas précédent, dextrine, gommes, sels et matières azotées.

Dosage de la glycérine. — On évapore 300 centimètres cubes de bière dans le vide sur l'acide sulfurique et on traite le résidu par l'éther de pétrole, qui enlève les matières grasses et les résines. Après avoir ajouté un peu d'eau de baryte au résidu jusqu'à réaction alcaline, on évapore une seconde fois dans le vide et on reprend le résidu par un mélange de 200 centimètres cubes d'éther anhydre, et 200 centimètres cubes d'alcool absolu, en malaxant pendant longtemps avec des quantités successives de ce mélange qui dissout la glycérine. Cet épuisement terminé, on évapore la solution éthérée et on place le résidu contenu dans une capsule de verre à fond plat, pendant 24 heures dans le vide, sur l'acide phosphorique anhydre; on

obtient ainsi de la glycérine pure. Lorsqu'on en trouve plus de 0,4 pour 100, on peut conclure à une addition de glycérine à la bière.

Préparation de l'éther de pétrole. — On agite des pétroles légers avec de l'huile d'olive, qui dissout l'éther; après séparation des deux liquides, on décante la couche huileuse et on distille en recueillant la portion qui passe avant 60°.

§ 7. — RECHERCHE DES FALSIFICATIONS DE LA BIÈRE.

Coupage. — Dans le Nord, on mélange souvent les petites bières avec les bières fortes; on reconnaîtra ce mélange à la quantité plus faible d'extrait sec et d'alcool que l'on trouvera. La quantité d'extrait sec plus faible que de coutume indiquera une addition d'*eau* faite à la bière.

Recherche du glucose. — On reconnaîtra facilement l'introduction du glucose à l'excès des sels minéraux retrouvés dans les cendres, notamment de sels tels que chlorures et sulfates de sodium, de magnésium, de calcium, qui existent en forte proportion dans les glucoses commerciaux, dont quelques-uns renferment jusqu'à 5 grammes de ces sels par kilogramme. Pour rechercher directement le glucose, on évapore dans le vide 250 centimètres cubes de bière, on ajoute de l'alcool absolu qui précipite la dextrine comme nous l'avons dit plus haut; on la pèse; elle devra être en excès par rapport au glucose, que de son côté on dose par la liqueur de Fehling. Si le glucose domine, ou si la quantité d'alcool calculée en poids est supérieure à celle de l'extrait sec total, ce sera un indice de l'addition de glucose, indice que confirmera la présence en proportions notables, dans les cendres, de sels de soude, de chaux et de magnésie.

Recherche des succédanés du houblon. — On emploie un grand nombre de matières pour remplacer le houblon; citons, parmi les principales, l'acide picrique, l'aloès, le *quassia amara*, la *coloquinte*, la *coque du Levant*, la *noix vomique*, la strychnine et le buis.

MM. Dragendorff et Kubicki ont indiqué une marche analytique fort longue pour la recherche des principes amers dans la bière. Cette méthode de séparation est basée sur la solubilité de ces corps dans l'éther de pétrole, la benzine et le chloroforme. On fait agir ces dissolvants sur des solutions acides ou alcalines. Nous donnons des indications sommaires sur ce procédé.

On évapore au bain-marie 5 litres de bière jusqu'à consistance sirupeuse. Pour séparer la dextrine, la gomme et les matières protéiques de la bière, on agite le sirop obtenu avec quatre fois son volume d'alcool à 85°, on laisse reposer à froid pendant 24 heures, et on décante sur un filtre. Le liquide alcoolique est ensuite distillé de façon à ce que tout l'alcool soit chassé; on abandonne de nouveau au repos pendant 12 heures. La liqueur filtrée est acidulée avec de l'acide sulfurique étendu d'eau, puis agitée pendant une demi-heure avec environ la moitié de son volume d'éther de pétrole. Il se forme, par le repos, deux couches, l'une aqueuse, l'autre éthérée, que l'on sépare en les plaçant dans un entonnoir à robinet et en laissant

écouler la partie aqueuse. Ce qui reste dans l'entonnoir est lavé avec de l'eau distillée que l'on ajoute à la partie aqueuse précédemment enlevée, et la solution de pétrole est filtrée dans un entonnoir couvert. On laisse le pétrole s'évaporer spontanément ; le résidu est ensuite examiné.

La partie aqueuse est traitée avec forte agitation par la benzine employée comme l'éther de pétrole dans l'opération précédente, on sépare la couche de benzine qu'on lave et qu'on laisse évaporer. La partie aqueuse qui reste est traitée par le chloroforme, toujours de la même manière. Enfin, ce qui reste, après séparation du chloroforme, est alcalinisé par l'ammoniaque, et traité comme on a fait précédemment sur la solution acide, successivement par l'éther de pétrole, la benzine et le chloroforme.

Voici les principaux caractères qui permettent de reconnaître, par cette méthode délicate mais très sensible, les principales matières étrangères ajoutées à la bière pour lui donner l'amertume du houblon.

I. — Après agitation en solution acide par l'acide sulfurique.

1° Résidu d'évaporation de l'éther de pétrole :

Acide picrique. — Dépôt cristallin, jaunâtre, peu volatil. Soluble dans l'eau, cette solution est jaune et communique sa couleur à la laine ou à la soie ; traitée par le cyanure de potassium la coloration devient rouge sang.

2° Résidu d'évaporation de la benzine :

Aloès (*aloétine*). — Dépôt cristallin, insipide, coloré en rouge par la potasse.

Quassia amara (*quassine*). — Dépôt amorphe, coloré en rouge par l'acide sulfurique. La solution sulfurique précipite par le tannin.

Coloquinte (*colocynthine*). — Dépôt amorphe, solution rouge foncé par l'acide sulfurique ; solution rouge cerise par l'acide sulfomolybdique ; le tannin forme un précipité blanc jaunâtre.

3° Résidu d'évaporation du chloroforme :

Coque du Levant (*picrotoxine*). — Dépôt cristallin, sans réaction alcaline, la solution dans l'acide sulfurique a une coloration safranée. L'emploi successif de l'azotate de potasse, de l'acide sulfurique et de la lessive des savonniers développe une coloration rouge brique.

II. — Après agitation en solution ammoniacale.

Résidu d'évaporation de la benzine :

Noix vomique (*strychnine*). — La solution dans l'acide sulfurique devient violette par une trace de permanganate de potasse. Ne dilate pas la pupille.

Le procédé que nous venons de décrire est très précis, mais long et d'un emploi délicat.

Nous indiquerons maintenant la marche suivie au laboratoire municipal de Paris pour rechercher les substances amères.

On opère sur une solution sirupeuse provenant d'un litre de bière évaporée au bain-marie. On l'introduit dans une éprouvette à pied et on fait agir successivement, en deux fois et par parties égales, 10 volumes d'alcool à 95 pour 100. On a soin de laisser en contact pendant 24 heures en agitant de temps en temps avant de faire la nouvelle addition d'alcool. Les deux liqueurs alcooliques sont réunies, filtrées et privées de leur alcool par distillation au bain-marie.

On divise l'extrait en deux parties :

Dans la première on recherche l'acide picrique. Pour cela on l'additionne de 3 parties d'eau, on chauffe au bain-marie et on introduit dans le liquide un morceau de laine. S'il y a de l'acide picrique, la laine prend une couleur jaune serin plus ou moins accentuée. On peut, pour déceler plus facilement la présence de l'acide picrique, aciduler par l'acide chlorhydrique la solution avant d'y plonger le fragment de laine, traiter la laine colorée par l'ammoniaque à chaud, et ajouter dans la solution alcaline, filtrée et évaporée au bain-marie, quelques gouttes de cyanure de potassium. La coloration rouge qui se développe en présence de l'acide picrique est très sensible et caractéristique.

Dans la deuxième partie de l'extrait, on recherchera la brucine, la colocynthine, la strychnine, etc.

On agite avec de la benzine en procédant comme pour l'épuisement par l'alcool, on emploie à deux reprises 6 parties de benzine pour une d'extrait, on réunit les liquides d'épuisement et on les distille. Le vernis qui se forme est divisé en 3 parties. Si quelques gouttes d'acide nitrique (densité 1,35) donnent une coloration rouge devenant violette par le protochlorure d'étain, on est en présence de la *brucine*.

L'acide sulfurique colorant en violet, caractérise la colocynthine (coloquinte).

S'il y a de la strychnine, un petit cristal de bichromate de potasse et quelques gouttes d'acide sulfurique donnent une coloration pourpre. On peut aussi faire l'essai avec une solution d'acide sulfurique contenant $\frac{1}{200}$ de permanganate de potasse ; dans ce cas la coloration est violette.

La partie non dissoute par la benzine est agitée avec de l'alcool amylique pur, après avoir été privée de l'excès de benzine.

Si l'alcool amylique se colore en jaune ou en rose vineux et laisse un résidu amer par l'évaporation, on peut soupçonner la présence de la coque du Levant ; on évapore alors une petite quantité sur une plaque de verre et les cristaux de picrotoxine se déposent. Si la matière amère est de l'aloès, le résidu est coloré, résineux et sent fortement le safran.

Le résidu privé d'alcool est agité avec de l'éther anhydre qu'enlève le houblon. On chasse l'éther et on goûte ; s'il n'y a pas de matière étrangère, l'extrait est insipide ; s'il est amer, on ajoute une solution ammoniacale de nitrate d'argent ; s'il n'y a pas de réduction, le goût est dû au quassia amara, dont la présence sera confirmée si l'acide sulfurique donne une coloration brune et si le tannin donne un précipité.

Pour rechercher la présence du buis, employé quelquefois pour frauder la bière, aucun procédé général n'a été indiqué. La buxine, qui est la substance active de cette

CIDRE

§ 1. — ANALYSE DES POMMES A CIDRE.

On prend un lot de 8 à 10 pommes que l'on pèse sur une balance de Roberval; le poids divisé par le nombre de pommes donne le *poids moyen*. On râpe ensuite quelques pommes pour les réduire en pulpe, qu'on place dans un petit nouet et qu'on exprime dans une presse. Le jus qui s'écoule est recueilli pour l'examen, on en prend la densité au moyen d'un petit aréomètre, en notant en même temps la température, et on en mesure 50 centimètres cubes que l'on étend à 200 centimètres cubes avec de l'eau. Cette solution, qui ne filtrerait pas si on ne l'avait étendue, est passée sur un filtre à plis. Le liquide filtré est conservé pour effectuer les dosages.

Dosage du sucre total. — On mesure 50 centimètres cubes de la liqueur étendue, on y ajoute 1 ou 2 centimètres cubes de sous-acétate de plomb, on filtre; le liquide filtré est reçu dans des flacons de 100 centimètres cubes à col étroit; on ajoute à ce liquide 2 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. Les flacons ainsi préparés sont chauffés, pendant une demi-heure, au bain-marie à l'ébullition. On étend le contenu des flacons à 100 centimètres cubes et on dose le glucose comme nous l'avons indiqué à propos de l'analyse des fourrages. L'oxydule de cuivre est réduit par l'hydrogène; on rapporte la richesse en glucose à 100 du jus concentré, tel qu'on l'a obtenu par expression des pommes.

Si l'on voulait avoir séparément le sucre de canne, il faudrait doser le sucre réducteur avant l'inversion par l'acide et ensuite le sucre total comme nous venons de le faire. La différence des deux résultats donnera le sucre de canne.

Détermination de l'acidité. — On opère sur 50 centimètres cubes du jus étendu, en titrant avec de l'eau de chaux et en se servant de tournesol d'orcine comme indicateur. Il est bon, avant de faire le titrage, de chasser l'acide carbonique, soit à froid dans le vide, soit par l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérent ascendant. On exprime l'acidité en acide sulfurique (SO^3,HO).

Dosage du tannin. — On mesure 50 centimètres cubes du jus étendu à 200 centimètres cubes et on dose le tannin par le procédé Lœwenthal Neubauer, que nous décrivons en détail au chapitre consacré au dosage du tannin.

§ 2. — ANALYSE DU CIDRE.

On détermine, dans le cidre, l'alcool, l'extrait sec, l'acidité, la glycérine, les

cendres, en suivant les méthodes que nous avons indiquées pour le vin, et nous renvoyons au chapitre où ces méthodes sont décrites en détail.

Dosage des acides volatils, acides acétique et butyrique. — On peut avoir à doser en bloc l'acide butyrique et l'acide acétique dans le cidre. On suivra pour ce dosage les indications données pour le dosage des acides fixes et volatils dans la bière. Il sera utile de faire bouillir le cidre avec un réfrigérant ascendant, avant le dosage de l'acidité totale, afin de chasser l'acide carbonique qui s'y trouve toujours en petite quantité.

§ 3. — RECHERCHE DES FALSIFICATIONS DU CIDRE.

Le cidre peut, comme le vin, subir le mouillage ou l'addition d'alcool. Les quantités relatives d'extrait, d'alcool et de cendres mettront sur la voie de cette fraude; on ajoute aussi de l'acide salicylique et des sulfites pour conserver le cidre; ces deux substances se retrouveront, comme nous l'avons dit pour la bière.

Recherche du glucose. — Le glucose entre quelquefois dans la préparation du cidre. Dans ce cas, il en reste ordinairement, même après que la fermentation est arrêtée. Voici comment on peut le retrouver : 500 centimètres cubes de cidre sont évaporés à moitié de leur volume; après refroidissement on y ajoute du sous-acétate de plomb, aussi longtemps qu'il se forme un précipité. On filtre, on traite la liqueur filtrée par l'hydrogène sulfuré pour séparer l'excès de plomb; on filtre de nouveau et on évapore au volume de 20 à 50 centimètres cubes, en décolorant par du noir animal, si c'est nécessaire. Lorsque le cidre est naturel, cette liqueur observée au polarimètre donne une déviation nulle ou lévogyre; quand il y a eu addition de glucose, on constate au contraire une déviation à droite, d'autant plus forte que la quantité de glucose restante est plus élevée.

Recherche de la chaux et du carbonate de soude. — On retrouvera dans les cendres, par les procédés ordinaires de l'analyse, ces substances qu'on introduit quelquefois dans le cidre afin d'en diminuer l'acidité.

On peut aussi caractériser la présence de la chaux et de la soude, en recherchant dans le cidre, les acétates de ces bases. On décolore le cidre par le noir animal, on évapore à consistance sirupeuse et on reprend le sirop par l'alcool qui enlève les acétates et permet ainsi de les isoler.

Recherche du cuivre, du plomb, du zinc. — Il est toujours utile de rechercher la présence de ces métaux dans les cendres; ils sont souvent introduits accidentellement par les récipients, les robinets, les outils.

Recherche des matières colorantes. — On ajoute quelquefois des matières colorantes étrangères au cidre pour masquer l'addition d'eau. Celles que l'on y rencontre le plus souvent sont les suivantes : le caramel, la cochenille, la nitro-rhubarbe.

La *nitro-rhubarbe*, dont on a aussi observé la présence dans la bière, est soluble

dans l'éther; elle prend une teinte rouge par l'addition de l'ammoniaque; la cochenille vire au rouge violacé.

On peut distinguer l'une de l'autre ces deux matières colorantes en précipitant par le bichlorure d'étain, il se forme une laquebrune avec la nitro-rhubarbe et une laque rose violacée avec la cochenille.

Le *caramel* donne au cidre une teinte jaune qui persiste dans le liquide surnageant, même après l'addition de gélatine et de tannin, le cidre naturel donne dans les mêmes conditions, une laque rose pâle et une liqueur parfaitement incolore.

On se servira d'ailleurs pour la recherche des matières colorantes dans le cidre des méthodes qui ont été indiquées pour les vins.

VINAIGRE

Le vinaigre est le produit de la transformation de l'alcool sous l'influence du ferment acétique, au contact de l'air.

Les liquides fermentés, le vin, le cidre, le poiré et la bière servent le plus souvent à sa fabrication. L'acide acétique produit par la distillation du bois et qu'on appelle acide pyroligneux ou vinaigre de bois est spécialement destiné à l'industrie et ne doit pas être mélangé aux vinaigres qui entrent dans l'alimentation. La valeur du vinaigre naturel est en rapport avec la proportion d'acide acétique qu'il renferme; le degré d'acidité est donc un élément indispensable à connaître.

Densité. — Cette détermination n'a pas une grande valeur; la proportion d'extrait peut, aussi bien que la proportion d'acide, faire varier cette densité ainsi que l'addition de sels étrangers. On prend la densité avec un densimètre ordinaire.

Détermination de l'acidité totale. — On se sert dans le commerce d'un acétimètre de Reveil qui permet d'évaluer approximativement, en dehors du laboratoire, l'acidité et la valeur marchande du vinaigre.

La *méthode des restes* est d'une exécution facile et donne d'assez bons résultats. On pèse 3 grammes de carbonate de chaux pur et sec, on le délaye dans 20 centimètres cubes d'eau, on ajoute 10 centimètres cubes du vinaigre à essayer et on chauffe à 50 à 60° pendant une demi-heure. Après ce temps on filtre, sur un double filtre rond taré, on lave plusieurs fois à l'eau chaude et après avoir séché le résidu qui se trouve sur le filtre, on le pèse. La perte de poids P du carbonate de chaux multiplié par le rapport des équivalents $\frac{60}{50} = 1,2$ donnera la quantité d'acide acétique contenue dans 10 centimètres cubes de vinaigre.

Méthode volumétrique. — On prépare une solution de potasse décime correspondant à volume égal (ou à peu près) à l'acide sulfurique décime. On mesure 10 centimètres cubes de vinaigre, on étend à 100 centimètres cubes, puis on ajoute

6 à 8 gouttes de tournesol, et on titre en versant la solution alcaline au moyen d'une burette. Le titre de la solution de potasse a été fixé au préalable, avec de l'acide sulfurique décime titré. On se souviendra que le rapport des équivalents des deux acides est de $\frac{60}{49}$.

Il peut y avoir une fraction de l'acidité totale qui est due à d'autres acides que renferme le vinaigre. Pour une détermination exacte il faudrait, avant d'exprimer tout l'acide en acide acétique, retrancher l'acidité du résidu d'évaporation d'un volume connu de vinaigre, afin de doser directement les acides fixes.

La méthode de M. Witz, qui repose sur l'emploi du violet de méthylaniline comme indicateur, peut servir dans le cas où l'on est en présence d'acides minéraux qui font virer au bleu verdâtre; l'acide acétique est sans action sur cette matière colorante. On pourra ainsi doser l'acide acétique en présence des acides minéraux.

On déterminera l'acidité de l'ensemble des acides avec le tournesol; puis l'acidité des acides minéraux avec le violet du méthylaniline. La différence donnera l'acide acétique réel.

Dosage de l'extrait sec. — On déterminera l'extrait sec à 100° sur 10 centimètres cubes de vinaigre, en opérant comme pour le vin; il en sera de même pour l'extrait dans le vide.

La quantité d'extrait sec varie suivant l'origine du vinaigre; on pourra jusqu'à un certain point préjuger de cette origine d'après la richesse en extrait.

Dosage du bitartrate de potasse. — On suivra pour ce dosage la méthode de MM. Berthelot et de Fleurieu indiquée pour les vins. Ce dosage a son utilité pour caractériser le vinaigre de vin qui, seul, renferme une notable proportion de crème de tartre.

Détermination des cendres. — On incinère 100 centimètres cubes de vinaigre et on trouve dans les vinaigres naturels une proportion de cendres qui se rapproche de celle du vin. Une plus forte proportion de cendres ferait penser à une addition de sels minéraux.

Dosage des corps réducteurs. — On mesure 100 centimètres cubes de vinaigre qu'on évapore à consistance sirupeuse pour chasser l'acide acétique; on ramène à 100 centimètres cubes avec de l'eau, on décolore par le noir, on dose par la liqueur de Fehling, et on exprime le résultat en glucose.

Caractères des différents vinaigres. — Le *vinaigre de vin* a une densité qui varie entre 1,018 et 1,020; il renferme des traces d'acide tartrique et d'acide malique libre, de la crème de tartre, de la glycérine, de l'acide succinique et des traces d'aldéhyde. Le poids de l'extrait est compris entre 10,8 et 22 grammes par litre.

Le *vinaigre de bière* abandonne par l'évaporation un extrait légèrement amer, qui est en moyenne de 60 grammes par litre; il ne renferme pas de tartre et précipite par l'oxalate d'ammoniaque et le chlorure de baryum. Le vinaigre de bière renferme de l'acide phosphorique et une solution de ses cendres dans l'acide azotique

précipite abondamment par le nitromolybdate d'ammoniaque ; mélangé avec deux volumes d'alcool, il donne un précipité qui, en solution aqueuse, réduit la liqueur de Fehling.

Le *vinaigre d'alcool* laisse une très faible proportion de cendres et un extrait coloré insignifiant.

Les *vinaigres de cidre et de poiré* renferment de l'acide malique que l'on précipitera par l'acétate de plomb. En décomposant le sel de plomb par l'acide sulfhydrique on isolera l'acide malique. Ces vinaigres donnent environ 15 grammes d'extrait par litre. Cet extrait est coloré en rouge et rappelle l'odeur de la pomme cuite ; il ne renferme pas de crème de tartre. L'acétate de plomb donne un précipité jaunâtre, les autres réactifs précipitent faiblement.

Le *vinaigre de glucose* renferme du glucose, de la dextrine, du sulfate de chaux et du chlorure de sodium. On retrouvera le glucose dans l'extrait que l'on aura décoloré par le noir et filtré. La dextrine sera précipitée par l'alcool. Les sels minéraux pourront être retrouvés dans le vinaigre lui-même ou mieux dans les cendres. On remarquera l'absence de crème de tartre dans l'extrait.

Recherche et caractères du vinaigre de bois (acide pyroligneux). — Souvent on étend d'eau l'acide pyroligneux et on le colore avec du caramel pour imiter le vinaigre de vin. Ce vinaigre laisse par l'évaporation un faible résidu, dans lequel on ne trouve ni glusose, ni crème de tartre, mais souvent des matières empyreumatiques et des sels de soude. Le produit de la distillation décolore immédiatement le permanganate de potasse.

Fabrication du vinaigre. — On a observé dans les vinaigres l'addition d'eau, d'acides comme l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide oxalique, l'acide tartrique. Il faut aussi s'assurer de l'absence des substances âcres telles que le poivre, le pyrèthre, le piment. Les vinaigres sont quelquefois colorés artificiellement ; on y ajoute encore du sulfate et de l'acétate de soude ou du chlorure de sodium pour relever la densité.

Recherches des acides minéraux. — La réaction de Payen met aisément sur la trace de cette fraude. On fait bouillir pendant un quart d'heure dans un ballon 20 centimètres cubes de vinaigre, dans lequel on a versé $0^{gr},5$ d'amidon délayé dans un peu d'eau ; si le vinaigre contient un acide minéral, l'amidon sera saccharifié, et en traitant par l'iode le liquide bouilli, on n'obtiendra plus la coloration bleue de l'iodure d'amidon. L'acide acétique est sans action sur l'amidon.

On peut aussi mettre à profit la réaction de M. Witz avec le violet de méthylaniline qui bleuit par les acides minéraux.

Recherche et dosage de l'acide sulfurique. — On évapore à sec 20 centimètres cubes de vinaigre ; si l'on obtient un résidu brun, le vinaigre ne contient pas d'acide sulfurique. Mais s'il se dégage à la fin de l'évaporation des vapeurs blanches, acides et irritantes, et si le résidu est noir et carbonisé, le vinaigre est falsifié avec de l'acide sulfurique.

Pour reconnaître et en même temps doser l'acide sulfurique ajouté, on fait évapo-

rer au bain-marie 500 centimètres cubes de vinaigre à consistance de sirop clair. Après refroidissement on ajoute à ce sirop cinq à six fois son volume d'alcool à 98°, on agite et on délaye la masse; l'alcool ne dissout que l'acide sulfurique libre et laisse les sulfates à l'état insoluble. On filtre, et après lavage du filtre à l'alcool on dose l'acide sulfurique, dans le liquide filtré, en le précipitant par le chlorure de baryum.

Recherche et dosage de l'acide chlorhydrique. — On distille presque à siccité 100 centimètres cubes de vinaigre. On étend le liquide distillé d'un peu d'eau et on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique. Dans cette liqueur le nitrate d'argent précipite si le vinaigre renferme de l'acide chlorhydrique libre. On peut doser cet acide dans le produit de la distillation en opérant sur 50 centimètres cubes de vinaigre. On pèse le chlorure d'argent recueilli.

Recherche des matières colorantes. — On recherche surtout les matières colorantes rouges. Il faudra avoir soin de saturer la plus grande partie de l'acide acétique par une solution de potasse, en conservant au liquide une très faible acidité. Ce liquide pourra être examiné en suivant les procédés que nous avons indiqués pour le vin.

Recherches des sels étrangers. — On s'assurera que les sels de chaux ne se trouvent pas en forte proportion, ce qui permet de conclure à l'absence de l'acétate de chaux. La présence du sulfate et de l'acétate de soude fait présumer l'addition d'acide pyroligneux; ils se retrouvent dans l'extrait sec. En traitant celui-ci par l'alcool à 60°, on enlève l'acétate de soude qui se retrouve par l'évaporation du dissolvant. L'acétate de soude dégage de l'acide acétique en présence de l'acide sulfurique concentré chauffé; avec de l'acide sulfurique et de l'alcool il donne de l'éther acétique, et, fondu avec l'acide arsénieux, il produit de l'oxyde de cacodyle, d'une odeur alliacée.

SEPTIÈME PARTIE

PRODUITS VÉGÉTAUX INDUSTRIELS

CHAPITRE PREMIER

MATIÈRES PREMIÈRES DES INDUSTRIES AGRICOLES

§ 1. — ANALYSE D'UNE BETTERAVE A SUCRE.

Prise de la densité du jus de betteraves. — La détermination de la densité du jus de betteraves est devenue aujourd'hui une des opérations les plus importantes de l'analyse des matières agricoles, parce que c'est d'après elle que se font ordinairement les marchés entre producteurs de betteraves et fabricants de sucre : car la richesse saccharine est dans un rapport direct avec la densité du jus.

Il faut tout d'abord prélever un échantillon moyen de betteraves, en choisissant parmi celles qui représentent le plus exactement tout le lot considéré. Il est essentiel aussi de prendre l'échantillon au moment de la livraison, car il suffit de quelques jours de pluie ou de sécheresse pour faire varier la densité de deux ou trois dixièmes de degrés, soit à cause de la dessiccation, soit à cause de l'absorption d'eau.

On a remarqué que les betteraves les plus grosses sont généralement plus pauvres que les petites, il sera donc important d'avoir dans l'échantillon un nombre de grosses, de moyennes et de petites racines, proportionnel à celui qui existe dans la récolte.

L'échantillon moyen peut être préparé de la manière suivante : on prélève, sans les choisir, 50 betteraves dans les divers points du tas, on les classe par ordre de grandeur, et on forme ensuite un échantillon de 10 betteraves, en prenant une betterave sur cinq. On choisit ainsi la 1re, la 6e, la 11e, etc., ce qui permet d'arriver mieux que par tout autre moyen à avoir un nombre de grosses, de moyennes et de petites betteraves semblable à celui qui se trouve dans la récolte.

Pour prendre des betteraves dans un silo, on en prélève de divers côtés; on les classe et on les choisit comme nous venons de le dire.

Lorsque l'échantillonnage est terminé, il faut extraire le jus, dont on doit prendre la densité. Il faut, tout d'abord, bien nettoyer les betteraves et les décolleter à plat à la hauteur des premières feuilles; puis, si le lot à analyser n'est pas considérable, les râper entièrement. Si le lot est plus grand, on râpe seulement la moitié ou le quart des racines, en coupant longitudinalement, dans le sens de l'axe de chaque racine, et en pénétrant jusqu'au centre, des tranches égales à la moitié ou au $\frac{1}{4}$.

Le râpage peut se faire à l'aide d'une râpe à main, mais il est assez long et pénible. Il existe des instruments permettant de faire cette opération beaucoup plus vite, avec un cylindre muni de dents qui débite la pulpe très rapidement. La figure (fig. 71) montre un de ces appareils, dont l'emploi est très avantageux. Au lieu de

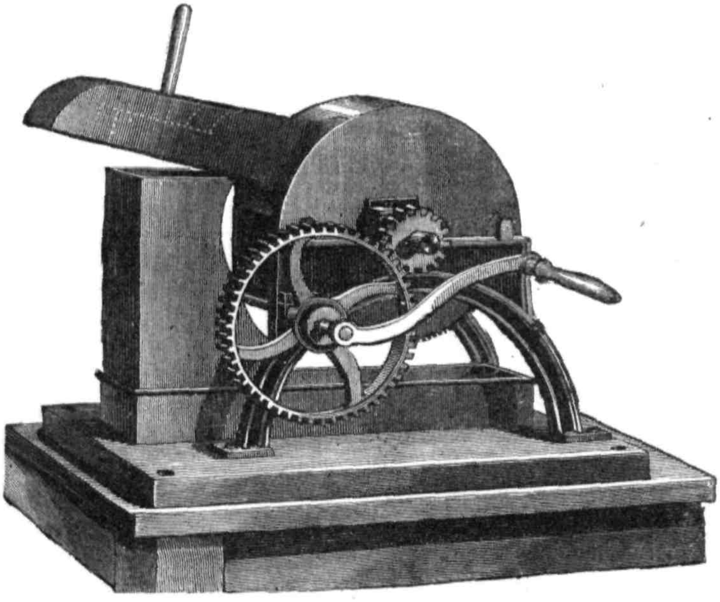


Fig. 71.

râper la betterave, on peut encore se servir d'une sorte de tarière qu'on enfonce dans chaque racine, de manière à en sortir un lot de pulpe. On opère sur un très grand nombre de betteraves, jusqu'à ce qu'on ait obtenu la quantité nécessaire pour l'expression. Mais il n'est pas indifférent de faire ce prélèvement en tel ou tel point de la racine; il faut choisir l'endroit qui correspond au tiers supérieur, et dans lequel la teneur en sucre est ordinairement moyenne. La tarière est enfoncée de part en part, en passant par l'axe de la racine, de manière à sortir du côté opposé. La figure 72 montre un instrument de ce genre. La pulpe obtenue, on la presse fortement dans un linge avec une petite presse à vis. Il ne faut pas se contenter de presser légèrement la pulpe, parce que le jus qui s'écoule sous une faible pression est toujours moins dense que celui que l'on obtient par une pression plus forte.

Le jus est versé, jusqu'à ce qu'il déborde, dans une éprouvette de dimension suffisante pour que le densimètre puisse y flotter librement. On laisse le liquide de l'éprouvette en repos pendant quelques minutes, afin de permettre aux bulles d'air que contenait le jus de se rassembler à la partie supérieure.

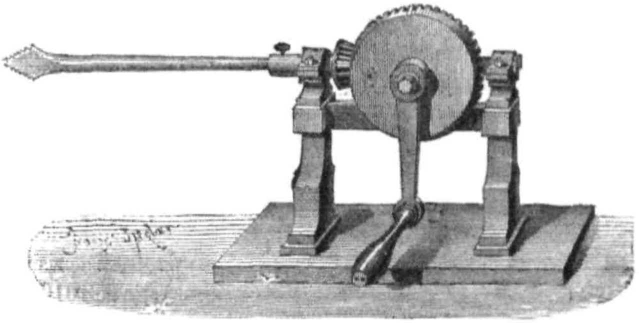


Fig. 72.

Après avoir enlevé la mousse avec un papier, on plonge le densimètre dans le jus, on le laisse en contact pendant deux ou trois minutes, et on fait la lecture, en se baissant de manière à ce que l'œil soit au niveau du liquide. On secoue légèrement l'éprouvette et l'on fait une seconde lecture, qui doit donner les mêmes résultats que la première. On note en même temps la température. En supposant que la densité observée soit de 1,066, le jus marquera 6°,6 à la température à laquelle nous avons fait l'observation. On fait pour les températures comprises entre 0 et + 30 degrés une correction de $\frac{1}{10}$ de degré densimétrique pour 5 degrés thermométriques, en ajoutant ces dixièmes pour les températures au-dessus de 15° et les retranchant, au contraire, de la densité pour les températures au-dessous de 15°.

Analyse des betteraves à sucre. — Dans les betteraves destinées à l'extraction du sucre cristallisable, il y a deux sortes de substances qui sont à considérer.

1° Le sucre que les opérations industrielles ont pour but d'extraire à l'état de cristaux.

2° Les substances nuisibles à l'extraction de ce sucre, et qui entravent sa cristallisation; elles sont désignées sous le nom de substances mélassigènes.

La détermination de ces deux groupes de corps s'opère sur le jus de betteraves, qui est la matière que traite l'industrie.

Le premier soin consiste à prélever un échantillon moyen de racines; pour cela, on divise le lot prélevé au hasard en différents points du tas de betteraves, en trois catégories : grosses, moyennes et petites.

On prend, dans chacune de ces catégories, un nombre de racines proportionnel à leur nombre total. L'échantillon sera d'autant plus important que le lot lui-même dont il s'agit de déterminer la composition est plus considérable.

Les betteraves étant ainsi triées, on sépare au couteau les collets, et on les pèse exactement pour obtenir ce qu'en industrie on appelle le déchet. Puis, dans chacune

des racines, on coupe, suivant le sens de la longueur, un secteur; ces secteurs sont réunis, et divisés en petits morceaux qu'on introduit dans la trémie de la râpe, dont nous avons donné la figure plus haut.

A l'aide d'un sabot dont le manche apparaît (fig. 71), on pousse fortement les morceaux de betterave de façon à les presser sur les dents de la scie. Cette râpe de laboratoire représente en miniature la râpe de sucrerie. Dans les usines, l'outil prend des dimensions plus grandes, il peut être mû à la vapeur et râper des betteraves entières.

Les pulpes recueillies dans un réservoir métallique sont placées dans un nouet en toile, et passées à la presse.

On exprime aussi fortement que possible, et on obtient le jus destiné à l'analyse.

La densité du jus avec la correction de température donne déjà d'utiles renseignements. C'est sur cette détermination que repose aujourd'hui le mode d'achat des betteraves sucrières.

Après avoir laissé le jus s'éclaircir par le repos, on y plonge le densimètre, en évitant qu'il ne touche les parois; lorsque après quelques minutes il a pris une position définitive, on lit le chiffre sur la tige graduée; la densité varie de 1010 à 1080, elle est habituellement comprise entre 1045 et 1065.

Pour avoir la teneur du jus en sucre, on multiplie les deux derniers chiffres du densimètre :

Au-dessous de 1035	par.	1.8
De 1035 à 1045	—.	1.9
De 1045 à 1055	—.	2.0
De 1055 à 1060	—.	2.08
De 1060 à 1070	—.	2.2

Une betterave dont la densité du jus est inférieure à 1045, c'est-à-dire contenant *moins de 9 pour 100 de sucre, ne peut pas être traitée avantageusement pour la* fabrication du sucre.

Les chiffres précédents se rapportent à des jus dont la température est de 15°. Par chaque 5° au-dessous de 15°, on doit augmenter de $\frac{1}{10}$ le chiffre du densimètre, et par chaque 5° au-dessous de 15°, on doit diminuer de $\frac{1}{10}$ le chiffre du densimètre.

La détermination de la densité donne des résultats utiles à la pratique, mais pour des essais plus exacts, il est indispensable d'avoir recours à l'analyse chimique.

1° *Dosage du sucre.* — On mesure exactement 160 centimètres cubes de jus, on y ajoute 40 centimètres cubes de sous-acétate de plomb à 32° Baumé; on agite fortement et on filtre. Le liquide, filtré et parfaitement limpide, est introduit dans le tube du saccharimètre de $0^m,20$ de longueur. On lit la déviation. Cette déviation exprimée en divisions saccharimétriques, multipliée par le rapport $\frac{16,19}{100}$, donne immédiatement la quantité de sucre cristallisable contenu dans 100 centimètres cubes du liquide observé; en multipliant par 2 le résultat de cette opération, on obtient la totalité du sucre que renfermaient les 200 centimètres cubes de jus déféqué correspondant à 160 centimètres cubes de jus naturel; pour ramener au litre, il suffira donc de multiplier ce dernier résultat par le rapport $\frac{1000}{160}$.

En résumé, étant donné un jus de betteraves, on détermine sa eneur en sucre par litre au moyen de la formule suivante :

$$\text{dév} \times \frac{16{,}19 \times 2 \times 1000}{100 \times 160} = \text{dév} \times \frac{32{,}38}{16}$$

Ce calcul s'applique aux instruments gradués en degrés saccharimétriques, mais si l'on se sert pour les observations d'un polarimètre gradué en degrés de cercle, on divisera le nombre obtenu pour la déviation par le coefficient 0,217, et on continuera les calculs comme il vient d'être dit.

Pour exprimer la quantité de sucre en kilogrammes de jus, il suffit de diviser la quantité obtenue par litre par la densité observée.

Enfin, pour ramener les calculs au kilogramme de betteraves, on se base sur cette observation que la betterave à sucre renferme en moyenne 96 pour 100 de jus, et on multiplie le poids de sucre contenu dans 1 kilogramme de jus par $\frac{96}{100}$.

Quotient de pureté. — Par quotient de pureté on entend le rapport qui existe entre le sucre cristallisable et la matière totale contenus dans le jus de betteraves. Cette détermination se fait très simplement, en dosant l'extrait sec dans 10 centimètres cubes de jus naturel, qu'on dessèche à l'étuve à 105° dans une capsule tarée. Lorsque le poids de cette capsule reste invariable, on considère la dessiccation comme terminée. On a, d'autre part, déterminé au saccharimètre la quantité de sucre cristallisable contenue dans les 10 centimètres cubes de jus. Le poids du sucre divisé par le poids de la matière sèche donne le quotient de pureté.

Glucose. — Il y a intérêt à doser la glucose contenu dans le jus de betteraves; quand le jus ou les betteraves ne sont pas altérés, ce sucre n'existe qu'en quantités insignifiantes. Sa présence est une indice d'altération, une cause de perte et aussi une cause d'erreur pour le dosage saccharimétrique.

Pour le doser on remplit une burette graduée avec le jus déféqué qui a servi aux observations polarimétriques et on verse dans un ballon contenant 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling. Le dosage se fait à l'ébullition et avec les précautions qui ont été précédemment indiquées.

Matière minérale. — Ce dosage offre un grand intérêt ; si les jus sont riches en matières minérales, la cristallisation du sucre est entravée ; le rendement en sucre cristallisé est d'autant plus élevé que l'on opère sur des jus moins chargés de matières minérales, dites mélassigènes.

Le dosage se fait par simple incinération de la matière sèche; mais la calcination se fait très mal; le sucre en se caramélisant se boursoufle, la matière minérale et particulièrement les chlorures alcalins en fondant englobent la matière carbonée, qu'il est alors impossible de détruire. Pour avoir des cendres blanches, voici comment on opère : on place 20 centimètres cubes de jus dans une capsule de platine à fond plat, on y ajoute 20 gouttes d'acide sulfurique; on porte au bain de sable

et, lorsque la matière est sèche, on incinère au moufle à la tempérture du rouge sombre.

On estime que la transformation des sels minéraux en sulfates augmente le poids des cendres de $\frac{1}{10}$, qu'il faut déduire de la pesée des cendres.

Essai de carbonatation. — Il est utile de se rendre compte en petit de la manière dont le jus se comporte aux traitements industriels et particulièrement à la défécation et à la carbonatation.

On mesure 2 litres 300 de jus, on y ajoute 20 pour 100 d'eau (et 25 pour 100 quand les betteraves sont riches); dans ces 2760 centimètres cubes de liquide on verse 2 pour 100 de chaux à l'état de lait en agitant et en chauffant dans une bassine de cuivre à la température de 50°, qu'on maintient pendant environ un quart d'heure, puis on filtre sur une toile et dans le liquide clarifié on fait arriver un courant d'acide carbonique qui est amené par un serpentin de plomb percé de petits trous plongeant dans le liquide, pour distribuer le gaz dans toute la masse.

Pendant cette opération on continue de chauffer à 50°, et à la fin on pousse la température jusqu'à 75° pour réunir le coagulum. S'il se forme beaucoup de mousse, on peut la faire tomber avec quelques gouttes d'huile. Le chauffage doit se continuer jusqu'à ce que le liquide prélevé dans une petite capsule se dépose rapidement. Le liquide déféqué et clair est amené au bain-marie en consistance de sirop et ensuite abandonné à la cristallisation.

§ 2. ANALYSE DES BETTERAVES PORTE-GRAINES.

On extrait à l'aide d'une sonde, aux trois quarts de la hauteur de la betterave, un cylindre que l'on divise en petits fragments sur une plaque de verre. On pèse 5 grammes de ces fragments et on les introduit dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes. On verse dans le ballon 10 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué à $\frac{1}{20}$ et 20 centimètres cubes d'eau, on place le ballon dans un bain-marie, que l'on porte à l'ébullition pendant trois quarts d'heure; au bout de ce temps on complète, après refroidissement, le volume à 100 centimètres cubes avec de l'eau distillée, on mélange et on laisse reposer. Le sucre cristallisable que contenait la betterave s'est tout entier transformé en glucose et a passé dans le liquide.

On décante la liqueur sucrée dans une burette et on prend son titre, par décoloration, avec 5 centimètres cubes de liqueur de Fehling.

On peut aussi opérer en suivant une méthode usitée dans beaucoup de sucreries, et qui a l'avantage de permettre d'effectuer un grand nombre de déterminations en peu de temps.

On détache un cylindre de betterave au moyen d'une sonde et on en pèse 5 grammes comme nous l'avons dit. On introduit les 5 grammes de betterave dans un ballon de 100 centimètres cubes, on ajoute 5 centimètres cubes d'acide sulfurique à 10 pour 100 en volume et 50 centimètres cubes d'eau. On conduit en même temps un grand nombre d'opérations

On fait bouillir au bain de sable en abattant la mousse qui se forme, avec quelques

gouttes d'eau froide. L'opération est terminée au bout de 20 minutes environ, lorsque les morceaux de betterave sont devenus transparents et tombent au fond du vase. On laisse refroidir et l'on étend à 100 centimètres cubes.

On décante le liquide sucré dans une burette et on titre avec 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling. La burette est divisée au moyen de petits anneaux de caoutchouc aux points qui correspondent à 13, 14, 15.... 18 pour 100 de sucre dans la betterave, et on verse en une fois la quantité de liquide comprise entre deux divisions. On s'arrête à la division où l'essai est nettement dépassé. Si l'on a été obligé de verser jusqu'au trait qui correspond à 16 pour 100, on classe la betterave dans le groupe des betteraves à 15 pour 100, et ainsi de suite.

Lorsqu'on veut choisir les betteraves à un titre déterminé et éliminer comme porte-graines toutes celles qui sont au-dessous de ce titre, on verse d'un coup la quantité qui correspond au titre; soit 14 pour 100 de sucre, par exemple. Si la liqueur de Fehling est décolorée, la betterave contient au moins 14 pour 100 de sucre et est conservée comme porte-graine; si au contraire le liquide reste bleu, cela montre qu'il y a moins de 14 pour 100 de sucre et on rejette la betterave. Un essai très rapide permet donc de classer ainsi les betteraves sur lesquelles on opère en deux catégories, celle qui est au titre voulu et celle qui est au-dessous de ce titre.

§ 3. — DOSAGE DE LA FÉCULE DANS LES POMMES DE TERRE PAR LA DENSITÉ.

Il existe plusieurs méthodes pour doser l'amidon dans les pommes de terre. Une méthode approximative et très rapide consiste à déterminer le poids spécifique. Les autres méthodes sont d'ordre chimique d'une exécution plus longue, mais donnent des résultats plus exacts.

Voici comment on opère pour la prise de la densité : il faut tout d'abord prendre un échantillon moyen des pommes de terre à examiner, enlever avec une brosse la terre ou le sable qui reste adhérent aux tubercules, et sécher ensuite leur surface.

L'appareil se compose d'une bascule romaine portant deux paniers en fil de fer (fig. 73), le panier inférieur plonge complètement dans de l'eau de pluie ou dans de l'eau distillée. On s'assurera que l'appareil est bien équilibré, puis on placera dans la corbeille supérieure 5 kilogrammes de pommes de terre et on en fera la tare. L'équilibre rétabli, on place les pommes de terre dans le panier inférieur qui plonge dans l'eau, on agite pour chasser les bulles d'air adhérentes, on les remue à la main, puis on prend le poids sous l'eau.

Afin d'éviter les calculs nous donnons, dans la table suivante, le poids de 5 kilogrammes de pommes de terre pris sous l'eau. On trouvera par une simple lecture, la densité, le taux en fécule et le poids de matières sèches qui y correspondent.

La densité des pommes de terre peut également être déterminée par immersion dans une solution de densité connue.

On prend un vase de 6 litres, on y verse 2 litres de solution saturée à froid de sel marin et on choisit un lot de vingt pommes de terre, bien essuyées, que l'on plonge dans la solution saline ; ces pommes de terre surnagent. On verse lentement de l'eau dans la solution en agitant fortement, jusqu'à ce que dix pommes de terre

soient tombées au fond du vase, les dix autres surnageant. Dans ces conditions on admet que la densité du liquide représente la densité moyenne des pommes de terre. Il ne reste plus qu'à prendre la densité de la solution saline au moyen d'un densimètre.

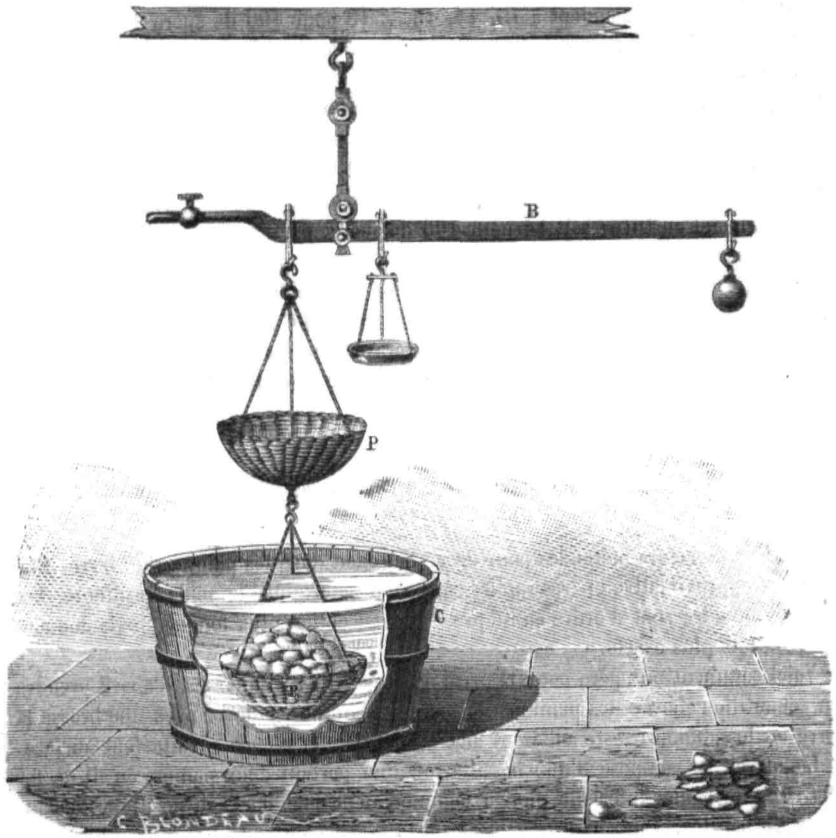


Fig. 75.

Quoique les indications que donne la densité aient une certaine valeur, il ne faut pas leur attribuer une trop grande importance. Elles peuvent conduire à des écarts qui s'élèvent quelquefois jusqu'à 2 pour 100 du résultat exact que l'on obtient par la méthode chimique. C'est donc plutôt à titre de renseignement que comme procédé d'analyse qu'il faut la pratiquer.

Table des densités de pommes de terre pour le dosage de la matière sèche et de la fécule.

POIDS dans l'eau DE 5 KILOGR. de pommes de terre	DENSITÉ	TENEUR en MATIÈRE SÈCHE pour 100	TENEUR en FÉCULE pour 100	POIDS DE 5 KILOGR. de pommes de terre	DENSITÉ.	TENEUR en MATIÈRE SÈCHE pour 100	TENEUR en FÉCULE pour 100
gr. 375	1,080	19,7	13,9	gr. 535	1,120	28,3	22,5
380	1,081	19,9	14,1	540	1,121	28,5	22,7
385	1,083	20,3	14,5	545	1,123	28,9	23,1
390	1,084	20,5	14,7	550	1,124	29,1	23,3
395	1,086	20,9	15,1	555	1,125	29,3	23,5
400	1,087	21,2	15,4	560	1,126	29,5	23,7
405	1,088	21,4	15,6	565	1,127	29,8	24,0
410	1,089	21,6	15,8	570	1,129	30,2	24,4
415	1,091	22,0	16,2	575	1,130	30,4	24,6
420	1,092	22,2	16,4	580	1,131	30,6	24,8
425	1,093	22,4	16,6	585	1,132	30,8	25,0
430	1,094	22,7	16,9	590	1,134	31,3	25,3
435	1,095	22,9	17,1	595	1,135	31,5	25,7
440	1,097	23,3	17,5	600	1,136	31,7	25,9
445	1,098	23,5	17,7	605	1,138	32,1	26,3
450	1,099	22,7	17,9	610	1,139	32,3	26,5
455	1,100	24,0	18,2	615	1,140	32,5	26,7
460	1,101	24,2	18,4	620	1,142	33,0	27,2
465	1,102	24,4	18,6	625	1,143	33,2	27,4
470	1,104	24,8	19,0	630	1,144	33,4	27,6
475	1,105	25,0	19,2	635	1,146	33,8	28,0
480	1,106	25,2	19,4	640	1,147	34,1	28,3
485	1,107	25,5	19,7	645	1,148	34,3	28,5
490	1,109	25,9	20,1	650	1,149	34,5	28,7
495	1,110	26,1	20,3	655	1,151	34,9	29,1
500	1,111	26,3	20,5	660	1,152	35,1	29,3
505	1,112	26,5	20,7	665	1,153	35,4	29,6
510	1,113	26,7	20,9	670	1,155	35,8	30,0
515	1,114	26,9	21,1	675	1,156	36,0	30,2
520	1,115	27,2	21,4	680	1,157	36,2	30,4
525	1,117	27,4	21,6	685	1,159	36,4	30,6
530	1,119	28,0	22,2	»	»	»	»

§ 4. — DOSAGE DE LA FÉCULE DANS LA POMME DE TERRE (PROCÉDÉ DE M. MAERKER).

On pèse 1 kilogramme de pommes de terre que l'on coupe en disques minces, on les dessèche à l'étuve à 60 ou 80°[1], puis on les abandonne un instant à l'air, afin

1. On facilite beaucoup la dessiccation en plongeant les disques dans l'alcool fort, qui absorbe toute l'eau ; on les retire au bout de dix minutes et on les sèche à l'étuve. Il faut, dans un dosage où l'on veut tenir compte de la matière minérale dissoute dans l'alcool, distiller celui-ci et évaporer le résidu, pour peser les substances minérales entraînées.

qu'ils prennent leur eau hygroscopique et on les pèse. Ces disques, passés dans un moulin à café et ensuite dans un moulin plus fin, sont conservés pour l'analyse.

On prend 5 grammes de poudre, que l'on chauffe avec 50 centimètres cubes d'eau à 140° pendant quatre heures au bain d'huile ou de paraffine, dans un flacon de 100 centimètres cubes bouché, comme ceux que nous avons employés pour le dosage de l'amidon dans les fourrages. Au bout de ce temps on laisse refroidir à 90° et on filtre en recevant le liquide dans un ballon jaugé d'un demi-litre; on lave le résidu à l'eau bouillante. Le liquide filtré est amené à 200 centimètres cubes environ; on ajoute 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et on chauffe au bain-marie pendant trois heures. On neutralise presque complètement le liquide avec une liqueur alcaline de soude caustique; on ajoute 10 centimètres cubes de sous-acétate de plomb et on amène le volume à 500 centimètres cubes. On filtre, et dans le liquide filtré on détermine la glucose par les pesées, en opérant comme suit :

On mélange dans un verre de Bohême 25 centimètres cubes de solution sucrée avec un volume égal de liqueur de Fehling; on double le volume avec de l'eau, et on chauffe au bain-marie pendant 20 minutes.

L'oxydule de cuivre filtré et lavé est réduit dans un courant d'hydrogène. Pour calculer la quantité de glucose (voir au dosage de l'amidon dans les fourrages), il suffit de multiplier le poids de glucose trouvé pour 100 de matière par 0,90, pour avoir la teneur centésimale en amidon du produit sec. On ramène le poids trouvé aux pommes de terre en nature.

On peut encore suivre un autre procédé du même auteur :

On pèse 5 grammes de pommes de terre séchées et finement pulvérisées, que l'on place dans un vase métallique de 100 centimètres cubes; on ajoute 100 centimètres cubes d'eau, et on chauffe au bain-marie à l'ébullition pendant 20 minutes. Après avoir laissé refroidir à 70°, on ajoute 5 centimètres cubes d'une solution de 100 grammes de malt vert dans un demi-litre d'eau; on abandonne le mélange à 70° pendant 20 minutes. Après avoir ajouté 5 centimètres cubes d'acide tartrique à 1 pour 100, on couvre le vase et on le place, pendant une demi-heure, dans un autoclave chauffé à trois atmosphères. Au bout de ce temps, on sort le vase et on le replace, pendant vingt minutes, dans un bain-marie à 70°, après avoir ajouté de nouveau 5 centimètres cubes d'extrait de malt.

On transvase le contenu du vase métallique dans un vase à précipité de 250 centimètres cubes, on abandonne au repos, pendant un quart d'heure, on filtre et on intervertit 200 centimètres cubes de cette liqueur avec 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique d'une densité de 1,125. On porte à l'ébullition pendant deux heures au bain-marie, puis on neutralise l'acide par une liqueur alcaline de potasse, et on étend à 500 centimètres cubes. On prend 50 centimètres cubes de cette solution pour faire un dosage en poids par la liqueur de Fehling.

Cendres. — On dose les cendres en incinérant après dessiccation, dans une capsule de platine, 5 grammes de cossettes de pommes de terre.

Le dosage de la cellulose brute se fera comme dans un fourrage, ainsi que la détermination des matières azotées.

§ 5. — DOSAGE DE L'AMIDON DANS LES POMMES DE TERRE (PROCÉDÉ DE M. AIMÉ GIRARD).

Les procédés habituellement suivis pour déterminer la richesse en fécule de la pomme de terre industrielle ne sauraient suffire aux besoins des transactions commerciales. Les uns, en effet, n'ont pas la précision nécessaires, les autres exigent, pour leur application, un temps trop long.

C'est ainsi que le procédé consistant à râper les tubercules pour recueillir la fécule ainsi obtenue expose à des erreurs qui souvent atteignent 2 et 3 pour 100. La pulpe retient alors une quantité de fécule considérable.

C'est ainsi encore que le procédé basé sur la mesure de la densité des tubercules expose à des erreurs de 1 à 1,5 pour 100.

Le seul procédé suffisamment exact est celui qui repose sur la saccharification de la fécule au moyen du malt. Mais il exige un temps considérable. D'ailleurs, on peut lui reprocher de laisser, à l'état insoluble, une certaine proportion de la matière amylacée, répondant aux parties les plus dures, les moins faciles à solubiliser de chaque grain.

Pour satisfaire aux exigences de l'analyse industrielle, M. Aimé Girard a imaginé un procédé basé sur la transformation de la matière amylacée en iodure d'amidon, et sur la constance d'absorption de l'iode par chaque matière amylacée, et notamment par la fécule.

Payen d'abord, M. Boudonneau ensuite, ont établi que la capacité d'absorption de l'amidon soluble pour l'iode est constante. M. Boudonneau a fixé à 0gr,157 le poids d'iode qu'absorbe un gramme d'amidon soluble.

Mais ce n'est pas seulement d'amidon solubilisable que les grains de matière amylacée sont composés, et soit que, avec Nægeli, on les considère comme formés de granulose et d'amylose, soit que, avec M. Bourquelot, on admette à leur composition un plus grand nombre d'hydrates de carbone, on n'en est pas moins placé en face de ce fait pratique : que, sous l'influence de divers réactifs, certaines parties du grain se solubilisent, tandis que certaines autres résistent à la solubilisation. Malgré tout, cependant, on voit celles-ci se gonfler sous cette influence et devenir aptes à absorber des quantités d'iode inférieures, sans doute, à celles qu'absorbe l'amidon soluble, mais importantes cependant.

M. Aimé Girard a pensé que, pour ces parties comme pour les premières, la facilité d'absorption devait être constante et que, par suite, à chaque matière amylacée entière devait appartenir, après dilatation, un coefficient d'absorption personnel et constant, ce coefficient devant, d'ailleurs, varier pour chaque amidon ou chaque fécule, d'après les proportions relatives de matière solubilisable ou simplement dilatable, que cet amidon ou cette fécule contient.

M. Aimé Girard, en soumettant à l'expérience directe un grand nombre de matières amylacées, a reconnu qu'il en était réellement ainsi : qu'à la fécule de pomme de terre, par exemple, appartient un coefficient d'absorption constant et personnel, qu'à l'amidon de blé, à l'amidon de maïs, etc., appartiennent des coefficients d'absorption spéciaux.

Nous ne nous occuperons ici que de ce qui est relatif à la fécule de pomme de

terre. Pour vérifier l'hypothèse qui l'avait guidé dans ses recherches, M. Aimé Girard a pris des échantillons de fécule nombreux : les uns préparés dans son laboratoire, les autres achetés dans le commerce.

Chacune de ces fécules, sous un poids de 2 grammes, a été logée dans un flacon bouché, et là, gonflée, tantôt par la potasse faible, tantôt par la liqueur ammonio-cuivrique. Après deux ou trois heures de contact, le produit a été saturé largement par l'acide acétique, et enfin essayé à l'aide de solutions d'iode titrées, jusqu'à ce qu'une goutte déposée sur un papier amidonné y laissât une tache bleue. La moyenne de 22 essais a appris ainsi à M. Aimé Girard que 1 gramme de fécule de pomme de terre, dilatée dans les conditions qui viennent d'être indiquées, absorbe, d'une manière constante, $0^{gr},122$ d'iode.

Partant de cette observation, M. Aimé Girard a combiné un procédé qui consiste, en résumé, à mettre un poids connu de pommes de terre râpées en contact, d'abord avec une solution chlorhydrique faible, qui rende la cellulose du tissu végétal aisément attaquable, puis, avec une quantité de liqueur ammoniaco-cuivrique suffisante pour, d'une part, dissoudre cette cellulose et, d'une autre, gonfler la fécule ; à sursaturer par l'acide acétique, et enfin à traiter le mélange acidulé par une solution normale d'abord, puis décime, d'iode dans l'iodure de potassium.

Voici de quelle façon le procédé doit être conduit :

Échantillonnage. — Sur 2 kilogrammes environ de tubercules, on détache des fuseaux formant un poids de 300 à 400 grammes au total ; l'échantillon est râpé finement ; on en pèse 25 grammes, qu'on loge dans un flacon de 750 centimètres cubes.

Acidulation. — Sur ces 25 grammes on verse 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à $\frac{2}{1000}$ et on laisse deux ou trois heures en contact, afin de rendre la cellulose plus aisément soluble.

Gonflement de la fécule. — On y emploie la liqueur ammonio-cuivrique, mais il faut absolument rejeter celle qui aurait été préparée en faisant passer de l'ammoniaque liquide sur le cuivre métallique. Chargée en nitrites, en effet, cette liqueur ammonio-cuivrique déterminerait une diminution considérable dans le taux de l'évaluation. C'est par le procédé de M. Peligot, en redissolvant dans l'ammoniaque l'oxyde précipité par la soude d'une solution de sulfate de cuivre ammoniacal, que la liqueur doit être préparée. De cette liqueur, on verse alors 100 centimètres cubes sur le produit acidulé que contient le flacon, et on laisse en contact pendant quelques heures, pour laisser à la fécule le temps de se gonfler, à la cellulose le temps de se dissoudre. En général, et surtout lorsqu'on fait des essais nombreux, il est commode de mettre la pulpe en contact avec la liqueur ammonio-cuivrique, le soir, et de laisser le tout en repos pendant la nuit. Le lendemain matin, on sursature largement par l'acide acétique ; le mélange est prêt alors à être titré.

Titrage. — On y emploie successivement deux liqueurs : une liqueur normale et une liqueur décime. La liqueur normale s'obtient en dissolvant dans un litre d'eau $\frac{12^{gr},2}{4} = 3^{gr},05$ d'iode sublimé et sec, avec 4 grammes d'iodure de potas-

sium pur ; elle est telle que 10 centimètres cubes correspondent à 0gr,25 de fécule, soit 1 pour 100, puisque le titrage a lieu sur 25 grammes, la liqueur décime correspondant à 0gr,025, soit 0,1 pour 100.

Par un essai préparatoire et à l'aide de la liqueur normale seule, versée largement par 10 centimètres cubes, on détermine, à 1 pour 100 près, la proportion de fécule; puis, par un deuxième essai, en fixant à l'aide de la liqueur décime le point de saturation, on serre le dosage à 0,1 pour 100. Ce point de saturation est, d'ailleurs, très facile à saisir; vers la fin de l'opération, et à chaque addition nouvelle de liqueur décime iodée, on enlève à la baguette, après avoir agité, une goutte du liquide, et, sans se préoccuper de l'iodure d'amidon, maintenant insoluble, que ce liquide tient en suspension, on l'étend sur un papier empesé sec, on lave aussitôt à l'aide de la pissette. Si le point de saturation n'est pas atteint encore, le papier empesé reste blanc; si, au contraire, le point de saturation est atteint, on trouve, sur ce papier, une tache bleue bien caractérisée. On note alors le nombre de centimètres cubes employés, et l'on déduit la richesse en fécule.

Aux chiffres ainsi obtenus il est nécessaire d'apporter une légère correction. Il ne faut pas oublier, en effet, que les matières protéiques absorbent, de leur côté, une certaine proportion d'iode, mais, comme cette proportion est, en réalité, très faible, comme, d'ailleurs, les proportions de matières protéiques contenues dans la pomme de terre varient peu et sont toujours contenues dans les limites de 1,5 et de 2 pour 100, on peut considérer cette correction comme constante. D'autre part, il faut tenir compte également de ce fait que, par l'addition successive de la liqueur ammonio-cuivrique, de l'acide acétique et de la solution d'iode, la liqueur a pris peu à peu une assez grande dilution pour que la présence d'un excès d'iode ne s'accuse plus aussi vite que si l'on mettait directement une goutte de la liqueur décime en contact avec le papier empesé. Des expériences nombreuses que M. Aimé Girard a faites à ce sujet, il résulte que l'ensemble de ces deux corrections correspond à une diminution de 0,5 de fécule pour 100 de tubercules soumis au titrage. Lors donc que la quantité en centièmes de fécule trouvée par l'analyse a été fixée, il convient de la diminuer de 0,5 pour 100.

§ 6. — ESSAIS DES GRAINS DESTINÉS A LA DISTILLERIE ET A LA FECULERIE.

Les grains qui servent dans l'industrie de la distillerie ou de la féculerie ont une valeur marchande qui est fixée par leur teneur en amidon. Quelquefois on se contente de prendre le poids à l'hectolitre, comme nous l'avons indiqué pour l'avoine; mais cette détermination manque de précision.

Le dosage approximatif peut se faire rapidement par la *méthode de Balling*.

On prend 50 grammes de grains finement moulus; d'un autre côté, on prépare une solution de malt en faisant macérer à froid pendant 2 heures 100 grammes de malt dans 1 litre d'eau. On verse 50 centimètres cubes de cette solution sur les grains moulus. On chauffe graduellement le mélange à 60° ; après une demi-heure on porte la température à 70° et on la maintient pendant quelque temps; finalement on chauffe à l'ébullition pendant quelques minutes. Quand la liqueur est

froide, on amène le volume à un demi-litre, on filtre, et dans la liqueur filtrée on prend la densité à l'aide d'un saccharimètre ou d'un densimètre.

Il faut tenir compte par un essai à blanc de la quantité de sucre que renferme l'extrait du malt employé. On ne peut obtenir avec cette méthode que des chiffres comparatifs.

Méthode rigoureuse par inversion. — Cette méthode est en tout semblable à celle que nous avons décrite pour le dosage de l'amidon dans les grains employés comme fourrages. Nous ferons remarquer que l'amidon des grains, et particulièrement celui du riz et du maïs, se saccharifie plus lentement et résiste plus énergiquement à la transformation en empois avec l'eau.

Pour opérer le dosage on réduit les grains à essayer en farine aussi ténue que possible. Si l'on suit la méthode de M. Maercker, décrite à l'occasion du dosage de la fécule dans la pomme de terre, et qui consiste à séparer l'amidon au moyen de la diastase avant de le saccharifier, il sera bon d'ajouter, pour 100 centimètres cubes d'eau, 10 centimètres cubes d'une solution d'acide lactique à 1 pour 100. Cette addition favorisera la formation de l'empois et la dissolution subséquente par l'extrait de malt. Chaque fois que l'on fait agir la diastase sur l'amidon pour le dissoudre, il faut s'assurer, au moyen d'eau iodée, qu'il ne reste plus d'amidon inattaqué dans le résidu.

Lorsque les grains doivent servir à la fabrication de l'alcool, il est intéressant de doser l'azote total et même quelquefois les éléments azotés solubles qui peuvent servir d'aliments à la levure. Le dosage d'azote total se fait par la méthode de Kjeldahl. On peut doser l'azote soluble comme suit : on pèse 50 grammes de grains finement moulus, on en forme une bouillie épaisse avec de l'eau et on étend à 50 centimètres cubes, on chauffe pendant 4 heures au bain-marie à 50°. Après refroidissement on amène à 1 litre. On mélange et on filtre, puis on évapore 50 centimètres cubes du liquide dans une mince capsule en verre, que l'on pulvérise avec son contenu pour y doser l'azote par les procédés habituels.

CHAPITRE II

PRODUITS AGRICOLES ÉLABORÉS

§ 1. — ANALYSE D'UN SUCRE BRUT.

La valeur des sucres bruts dépend non seulement de la quantité réelle de sucre cristallisable qu'ils contiennent, mais aussi de la quantité de glucose et de sels minéraux qu'ils renferment, et qui abaissent le rendement en sucre raffiné.

Pour doser le sucre cristallisable, on pèse 16gr,19 du sucre à essayer, on les verse dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes et on ajoute 60 à 80 centimètres cubes d'eau; on agite de temps en temps, pour activer la dissolution. Lorsque celle-ci est obtenue, on ajoute une solution de sous-acétate de plomb. La quantité de ce réactif à ajouter est d'autant plus grande que le sucre est lui-même plus coloré et plus impur; lorsque l'on opère sur un sucre presque blanc, 3 ou 4 gouttes de solution de sous-acétate de plomb suffisent; pour des sucres moins purs, on augmente graduellement la dose et lorsqu'on opère sur des produits très inférieurs, on doit aller jusqu'à 50 ou 60 gouttes. On est guidé d'ailleurs par la nature du précipité qui se forme; lorsque le précipité se rassemble au bout de quelques instants en grumeaux nageant dans une liqueur claire, la précipitation est suffisante.

Lorsque ce précipité a peu de tendance à se rassembler en grumeaux, malgré l'addition de sous-acétate de plomb, on ajoute de 15 à 20 gouttes d'une solution de tannin à 2 p. 100 qui, déterminant la précipitation d'une certaine quantité de plomb, éclaircit généralement les liqueurs. On ajoute alors de l'eau pour amener le volume un peu au-dessous du trait de jauge; pendant l'agitation il s'est formé de la mousse qui empêche d'amener le volume exactement à 100 centimètres cubes; on fait disparaître cette mousse en versant, à la surface du liquide, 1 ou 2 gouttes d'éther. Lorsque la mousse est tombée, on complète exactement le volume, on agite vivement le ballon jaugé en le bouchant avec le doigt et on verse sur un filtre. La liqueur filtrée, dans laquelle ne doit exister aucun louche, est introduite dans le tube du saccharimètre. On lit le nombre de divisions qui correspondent à la proportion de sucre cristallisable réel contenu dans 100 de sucre brut; ainsi quand on lit 95, cela veut dire qu'il y a 95 pour 100 de sucre réel dans le sucre brut analysé.

Si, au lieu d'un instrument gradué en degrés saccharimétriques, on a à sa disposition un polarimètre gradué en degrés de cercle et ne portant pas de graduation saccharimétrique, on lit les degrés polarimétriques et on les transforme en degrés saccharimétriques, en se souvenant que 21°,7 du polarimètre gradué en degrés de cercle correspondent à 100 degrés saccharimétriques. Il suffit, dans ce cas, de multiplier les degrés lus au polarimètre par $\frac{100}{21,7}$, ou plus simplement par 4,61.

Dosage du glucose. — Pour doser le glucose on prend la liqueur qui a servi à l'essai précédent, on l'introduit dans une burette graduée et on fait le dosage, comme il a été dit, en employant 5 centimètres cubes de liqueur de Fehling. Le résultat trouvé pour 100 centimètres cubes de liqueur, multiplié par $\frac{100}{16,19}$, donne la proportion de glucose contenue dans 100 grammes de sucre essayé. Dans les sucres de betterave la proportion de glucose est sensiblement nulle, ou tout au moins très faible ; on peut donc verser une quantité notable de liqueur à la fois ; mais dans les sucres de canne cette proportion est fréquemment considérable : il faut aller alors avec de grandes précautions.

Cendres. — On détermine généralement les cendres en versant sur 4 grammes de matière, placée dans une capsule de platine, environ 20 gouttes d'acide sulfurique concentré ; on chauffe en surveillant la capsule pour éviter un boursouflement trop grand de la matière, puis on incinère au moufle à basse température. Les cendres obtenues sont pesées ; on en retranche 1 dixième, attribuable à l'acide sulfurique fixé.

L'eau est déterminée en desséchant 5 grammes de matière, dans une étuve à 100°, jusqu'à ce que le poids ne varie plus.

Pour déterminer le rendement industriel du sucre brut, c'est-à-dire la proportion de sucre raffiné qu'on croit pouvoir en retirer, on retranche de la quantité de sucre de canne déterminée par le saccharimètre, 2 fois le poids du glucose et 5 fois le poids des cendres, parce qu'il est convenu de regarder le glucose comme empêchant la cristallisation du double de son poids de sucre et les cendres comme empêchant la cristallisation de 5 fois leur poids de sucre.

Il arrive quelquefois que, outre les matières minérales solubles apportées par la plante d'où le sucre a été extrait, il s'y trouve des matières minérales ajoutées accidentellement ou frauduleusement, telles que terre, sable, etc. Ces matières minérales n'ont aucune influence sur le raffinage et, dans le calcul du rendement, ne doivent pas figurer comme entraînant la perte d'une certaine quantité de sucre cristallisable. Dans ce cas on détermine les cendres solubles, qui seules doivent entrer en ligne de compte, et on opère de la manière suivante : 20 grammes de sucre sont dissous dans l'eau, on amène le volume total à 100 centimètres cubes, on mélange le liquide et on laisse reposer, puis on décante, avec une pipette jaugée, 20 centimètres cubes du liquide clair, qui représentent 4 grammes du sucre primitif. On y ajoute 20 gouttes d'acide sulfurique, on évapore et on incinère.

Les cendres ainsi obtenues représentent réellement la matière minérale dont il y a lieu de tenir compte dans le calcul du rendement.

§ 2. — ANALYSE D'UN SIROP DE FÉCULE.

Ces sirops sont formés de glucose, avec des quantités variables de dextrines à divers degrés de transformation. Pour déterminer le glucose, on dissout 5 grammes du sirop dans l'eau. On amène le volume à 100 centimètres cubes et on dose le glucose avec 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling, suivant les indications données précédemment.

Quant aux corps dextrineux, on les obtient en desséchant, à 100°, 5 grammes de matière dans une capsule à fond plat, jusqu'à ce que le poids ne varie plus, ce qui n'arrive qu'au bout de 2 ou 3 jours, et retranchant du poids du résidu le poids du glucose dosé précédemment.

Les glucoses en pain peuvent être analysés de la même manière.

§ 3. — ANALYSE D'UNE MÉLASSE.

La mélasse est généralement formée par un mélange de sucre de canne et de glucose avec de fortes quantités de matières salines. Pour les doser on dissout 5 grammes de mélasse dans 60 ou 80 centimètres cubes d'eau, on y ajoute du sous-acétate de plomb jusqu'à ce qu'une nouvelle addition n'augmente pas le précipité, puis on amène le volume à 100 centimètres cubes, en faisant tomber la mousse avec quelques gouttes d'éther; on filtre, et dans la liqueur filtrée on dose le glucose avec 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling, comme il a été dit précédemment.

On prend d'un autre côté 50 centimètres cubes de la liqueur, on y ajoute 2 centimètres cubes d'acide sulfurique, on fait bouillir dans un ballon pendant 5 minutes, on laisse refroidir, on ramène au volume et on procède de nouveau au titrage par la liqueur de Fehling; les opérations et les calculs se font d'ailleurs comme nous l'avons déjà expliqué; on peut se contenter de procéder par décoloration de la liqueur de Fehling.

On peut doser les matières minérales en opérant comme s'il s'agissait d'un sucre brut.

§ 4. — ALCOOLS.

Les eaux-de-vie du commerce sont presque exclusivement composées d'alcool éthylique; d'autres alcools ne s'y trouvent qu'à titre d'impuretés. On ne trouve aujourd'hui que de faibles quantités d'alcools étrangers, depuis que l'industrie dispose de moyens de rectification perfectionnés.

On détermine la richesse alcoolique au moyen d'un alcoomètre de Gay-Lussac, en faisant la correction de température que nous avons indiquée à propos du dosage de l'alcool dans le vin.

Si l'alcool à essayer renferme des matières minérales ou s'il contient du sucre

comme c'est le cas dans les liqueurs, il faut distiller avant de prendre le titre alcoolique.

On mesurera, à cet effet, un volume connu de l'alcool à essayer, que l'on soumettra à la distillation, en recueillant une fraction connue du volume total, variable avec la richesse alcoolique. Ce dosage s'effectue comme nous l'avons dit pour le vin.

Pour s'assurer si un alcool a été bien rectifié, il faut procéder à une distillation fractionnée. On prend pour cette opération un litre d'alcool, que l'on place dans un ballon d'un litre et demi surmonté d'un appareil à fractionnement de MM. Henninger et Le Bel.

Cet appareil à fractionnement porte généralement trois plateaux; on a construit des appareils semblables à douze plateaux, qui assurent une séparation plus rapide et plus parfaite.

La colonne à fractionnement de M. Claudon donne de très bons résultats et se règle au moyen du courant d'eau qui circule au centre.

Nous donnons un exemple de distillation fractionnée, en supposant le mélange constitué presque exclusivement d'alcool éthylique, comme c'est à peu près toujours le cas. On sépare à une première distillation l'alcool en trois fractions :

Une première fraction passant au-dessous de 78°, portant le nom de *mauvais goût de tête* et renfermant surtout de l'aldéhyde, de l'éther acétique, de l'alcool méthylique, de l'acétone;

Une seconde fraction passant entre 78 et 80°, presque uniquement formée d'alcool éthylique;

Une troisième fraction, constituant le mauvais goût de queue, passant au-dessus de 80° et dans laquelle se concentrent l'alcool propylique, les alcools amylique et butylique.

Les alcools et produits étrangers varient suivant l'origine de l'alcool.

On a trouvé dans les alcools de pomme de terre des acides gras volatils et de l'alcool amylique; dans les alcools de grains, de l'acide margarique, les acides caprylique et caprique.

Si l'on désire séparer plusieurs alcools, on fractionnera, comme nous venons de le dire, en observant les points où le thermomètre reste un instant stationnaire. Chaque fraction sera étiquetée et pesée; on reprendra à une seconde distillation chacune de ces fractions, que l'on séparera comme on l'a fait la première fois en réunissant les portions qui passeront entre les mêmes limites d'ébullition. Après deux ou trois distillations on verra certaines portions s'accroître notablement au détriment des portions intermédiaires; il suffira de les rectifier une dernière fois pour pouvoir établir, en les pesant, la richesse du mélange en alcools ou en produits de diverses natures.

Plus on opère sur de grandes quantités de matière, plus la séparation pourra être rendue parfaite et les dosages précis.

Recherche des alcools étrangers dans l'alcool éthylique. — On pourra rechercher ces alcools, soit dans l'alcool à analyser, soit encore dans les portions qui les renferment après qu'on les a concentrées par une première distillation.

Alcool amylique. — On a indiqué le procédé suivant, qui permet de séparer

l'alcool amylique des autres alcools : on ajoute à l'alcool un volume semblable d'éther rectifié, puis on double le volume total avec de l'eau, on agite et on sépare l'éther, qui a dissous l'alcool amylique que l'on retrouve par évaporation spontanée de l'éther à l'air.

On caractérise l'alcool amylique, d'après M. Jarissen, de la manière suivante : Dans un tube à essais on mesure 10 centimètres cubes de l'alcool à essayer ; on ajoute 5 gouttes d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau et 10 gouttes d'aniline et on agite. Le mélange rougit s'il renferme de l'alcool amylique.

Alcool méthylique. — D'après MM. Porters et Ruyssen, on peut retrouver l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique, en ajoutant à 10 centimètres cubes du liquide soumis à l'essai, 5 centimètres cubes d'alcool récemment saturé de potasse caustique et 5 centimètres cubes d'alcool ammoniacal. On verse ensuite dans ce mélange quelques gouttes de réactif de Nessler. Si l'alcool est exempt d'esprit de bois, il se forme un précipité rouge brique clair ; le précipité est blanc avec 11 pour 100 d'alcool méthylique, jaune pâle avec 5 pour 100 et jaune brun avec moins de 4 pour 100.

MM. Riche et Bardy, en se basant sur la propriété que possède la méthylaniline de donner par oxydation une matière colorante violette, alors que l'éthylaniline fournit des couleurs jaunes, ont trouvé une méthode qui permet de caractériser l'alcool méthylique.

On traite l'alcool par de l'iode et du phosphore amorphe. Il se forme des iodures que l'on isole par distillation, et qu'on chauffe ensuite avec de l'aniline. On distille une seconde fois en présence d'une solution alcaline et on isole ainsi l'éthylaniline et la méthylaniline formées. En faisant digérer ces produits pendant dix heures à 90° avec un mélange oxydant formé de : sel marin 2, sable 100, nitrate de cuivre 3, on obtient une masse que l'on épuise par l'alcool. La solution alcoolique est d'autant plus violette que l'alcool renferme plus d'alcool méthylique. On pourra se servir d'une échelle colorimétrique pour en apprécier les quantités.

Aldéhyde. — On retrouvera l'aldéhyde dans l'alcool à essayer ou dans les premières portions passées à la distillation, en chauffant l'alcool avec du nitrate d'argent ammoniacal qui se réduira, en présence de l'aldéhyde, en donnant un miroir métallique.

Une nouvelle méthode, imaginée par M. D. Savalle, permet d'apprécier la pureté des alcools en se servant du *diaphanomètre*, et en ajoutant à l'alcool un réactif, dont la composition est tenue secrète. L'alcool prend une coloration particulière, que l'on compare à une série de dix types établis d'avance.

Dosage de l'acide cyanhydrique dans le kirsch et dans les alcools. — Le procédé de M. Buignet est basé sur l'absence de coloration du cyanure double d'ammoniaque et de cuivre, et sur la coloration intense du sulfate de cuivre ammoniacal. L'acide cyanhydrique ajouté à ce dernier le décolore ; dès qu'il ne se forme plus de cyanure double d'ammoniaque et de cuivre, le sulfate de cuivre ammoniacal conserve sa coloration. L'apparition de la coloration sert ainsi à indiquer le terme de la réaction. Une solution titrée de sulfate de cuivre permettra de calculer la quantité d'acide cyanhydrique.

On prend 100 centimètres cubes de liquide à essayer, que l'on place avec 10 centimètres cubes d'ammoniaque dans un verre à précipité posé sur une feuille de papier blanc. Une burette graduée en dixièmes de centimètres cubes contient une solution de sulfate de cuivre, que l'on verse jusqu'au moment où une teinte bleue persiste.

Préparation de la liqueur de sulfate de cuivre. — On prépare une solution de 23gr,09 de sulfate de cuivre pur et cristallisé, on étend au litre, avec de l'eau; 1 centimètre cube de cette solution correspond à 0gr,01 d'acide cyanhydrique.

Falsifications de l'alcool. — Les falsifications que l'on observe le plus souvent sont les mélanges avec les alcools bon goût d'alcools mauvais goût ou de qualité inférieure. La dégustation est un des meilleurs moyens pour reconnaître ces mélanges frauduleux.

Un procédé très usité consiste à verser un peu d'alcool dans le creux de la main, à frotter les mains l'une contre l'autre pour activer l'évaporation et à constater l'odeur qui reste sur la peau.

Les alcools mauvais goût sont caractérisés par une odeur empyreumatique spéciale.

On pourra aussi déterminer si l'alcool renferme des alcools étrangers en en imbibant un papier buvard, l'agitant dans l'air et voir après l'évaporation de l'alcool éthylique si le papier conserve l'odeur des alcools supérieurs moins volatils.

Les alcools de grains renferment souvent de petites quantités d'*aldéhyde*, la présence de ce corps peut indiquer l'origine de l'alcool. Pour le constater, il suffit de l'exposer à la lumière avec du nitrate d'argent ammoniacal qui noircit.

On y trouve aussi quelquefois de l'acide acétique ajouté avec intention ou provenant d'une mauvaise préparation. Pour le rechercher on ajoute un peu de potasse caustique à l'alcool à essayer et on évapore à sec. Le résidu salin renfermera de l'acétate de potasse que l'on décomposera par l'acide sulfurique, pour mettre l'acide acétique en liberté.

On a signalé aussi la présence, dans l'alcool, d'éther butyrique, d'éther amylique (acétate d'amyle), d'essence de poire, de pomme et d'autres éthers d'une composition plus complexe. En évaporant une plus grande quantité d'alcool en présence d'un peu de potasse, on aura un résidu qui renfermera, sous forme de sel de potasse, l'acide de l'éther correspondant; on pourra l'isoler par l'acide sulfurique et le caractériser par son odeur particulière.

Le chlorure de calcium a été ajouté quelquefois à l'alcool pour augmenter sa densité et diminuer ainsi en apparence le titre alcoométrique. Il se reconnaît facilement dans le résidu de l'évaporation.

Le bouquet des eaux-de-vie peut-être modifié artificiellement par l'addition d'ammoniaque, d'acétate d'ammoniaque, d'acide sulfurique.

L'ammoniaque communique à l'alcool une légère alcalinité; on le recherchera comme s'il était en solution aqueuse.

L'acétate d'ammoniaque se trouvera dans le résidu sec, si l'on évapore avec précaution.

L'acide sulfurique rougit le tournesol, on le précipitera par le chlorure de

baryum en s'assurant que le précipité est bien du sulfate de baryte, insoluble dans les acides étendus.

§ 5. — ESSAI DES VINASSES.

Dosage de l'alcool. — On peut doser l'alcool restant dans les vinasses en employant un alambic construit sur le modèle des grands appareils industriels et qui permet de concentrer, sous un petit volume, tout l'alcool dilué dans une grande masse de liquide.

On introduit 10 litres de vinasse dans la chaudière et on distille en recueillant 100 cubes qui renferment la totalité de l'alcool, qu'on détermine par l'alcoomètre. Si cet alcool était assez concentré, il faudrait encore distiller 100 centimètres cubes.

Cet appareil peut servir aussi pour la rectification des alcools.

Dosage de l'acidité. — Les alcools, les moûts, les vinasses, renferment quelquefois des acides ; on pourra les doser au moyen de l'eau de chaux en suivant les indications données pour le vin. On aura quelquefois à doser spécialement l'acide lactique dans les moûts. Ce dosage se fera comme nous l'avons indiqué pour la bière.

Glucose. — Les vinasses renferment ordinairement du glucose qu'il peut y avoir intérêt à doser ; on mesure 100 centimètres cubes de liquide dont on chasse l'alcool par l'ébullition, après avoir laissé refroidir on ajoute un peu de sous-acétate de plomb et on rétablit le volume primitif avec de l'eau. On filtre sur un filtre à plis et on dose le glucose par la liqueur de Fehling, en opérant par décoloration.

CHAPITRE III

FIBRES TEXTILE

On distingue les fibres textiles d'origine animale, telles que la soie et la laine, celles qui sont extraites de végétaux comme le coton, le lin et le chanvre.

On peut grouper les fibres au moyen de quelques réactifs et distinguer chaque fibre en particulier par des réactions chimiques spéciales ou mieux encore par l'examen au microscope.

Les fibres d'origine animale sont constituées par des substances azotées; celles qui proviennent des végétaux ne contiennent pas d'azote, puisqu'elles sont formées de cellulose. Il y a donc là un moyen sûr de les distinguer.

Pour reconnaître rapidement si une substance contient de l'azote, on en mélange quelques centigrammes avec 2 ou 3 grammes de chaux sodée en poudre; on place le mélange dans un petit tube bouché par un bout, qu'on étire en pointe à l'autre bout, après l'introduction de la matière; cette pointe, recourbée à angle droit, se rend dans un verre à pied qui contient quelques centimètres cubes d'eau additionnés de quelques gouttes de réactif de Nessler; en chauffant le tube au rouge, on voit apparaître immédiatement, si la matière est azotée, la coloration si intense que communique l'ammoniaque au réactif de Nessler.

§ I. — ESSAI CHIMIQUE. — ACTION DES RÉACTIFS.

Les cendres et le mode d'inflammation des fibres peuvent donner des indications. On enflamme isolément les fils détachés d'un tissu; on sépare les fibres d'un même fil, si c'est nécessaire.

Les *fibres végétales* donnent une flamme vive et produisent un charbon qui conserve la forme du fil et laisse peu de cendre; les vapeurs possèdent une odeur légèrement acide, elles rougissent le papier de tournesol humide.

Un charbon boursouflé, brillant, qui brûle incomplètement, caractérise les *fibres animales;* il reste beaucoup de cendre. Les fumées qui se dégagent rappellent l'odeur de la corne brûlée; elles possèdent une réaction alcaline.

En faisant bouillir les fibres textiles avec de l'acide azotique, la laine et la soie se colorent en jaune; le lin, le chanvre, le coton restent blancs.

On peut dissoudre les fibres animales dans une solution bouillante de potasse ou

de soude caustique à 8 pour 100. On n'attaque pas sensiblement les fibres végétales dans ces conditions. Ce moyen est très commode pour distinguer ces deux espèces de fibres. D'après Peltier, on prépare une solution à volumes égaux d'acide azotique concentré et d'acide sulfurique, on y place pendant dix à douze minutes le tissu à essayer, puis on lave à grande eau ; la soie et le poil de chèvre se dissolvent entièrement, la laine passe au jaune ou au brun ; les fibres végétales ne changent pas de couleur et ne semblent pas altérées, elles s'enflamment comme le fulmicoton après dessiccation.

Pour caractériser la laine et les poils dans un tissu blanc, Lassaigne ajoute, à une solution de sous-acétate de plomb, une dissolution de soude caustique en quantité suffisante pour redissoudre le précipité d'oxyde de plomb. Ce réactif colorera en brun la laine et les poils qui renferment du soufre, il ne colorera ni les fibres végétales ni la soie. On pourra ainsi distinguer la laine de la soie.

Une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre, obtenue en laissant digérer de l'oxyde de cuivre hydraté dans de l'ammoniaque concentrée, dissout assez rapidement la soie, plus lentement le chanvre, le lin et le coton ; la laine ne sera pas attaquée.

On peut encore mettre à profit les affinités de diverses fibres pour les matières colorantes. Ce moyen pourra servir à distinguer les fibres animales des fibres végétales et plus particulièrement la laine et le coton. Dans ce but, on prépare une solution incolore de rosaniline, que l'on obtient en ajoutant de l'ammoniaque à une solution concentrée et bouillante de fuchsine dans l'eau. La rosaniline se dépose en petites paillettes ; on conserve la solution dans un flacon bien bouché. Si l'on plonge dans cette solution chaude additionnée d'ammoniaque, pendant quelques secondes, un tissu de laine et de coton, le tissu reste le plus souvent incolore. Mais l'échantillon lavé à l'eau se colore en rouge par l'addition d'acide acétique s'il renferme de la laine ou de la soie ; il reste incolore s'il est fait de coton, de chanvre ou de lin.

L'essai de Kindt est fréquemment employé pour reconnaître le coton et le lin. On débarrasse les étoffes de leur apprêt en les faisant bouillir dans l'eau distillée et desséchant ensuite ; on place le tissu dans l'acide sulfurique à 66° pendant un temps variant d'une demi-minute à deux minutes, suivant l'épaisseur de l'étoffe. On lave à l'eau, puis on place dans une solution étendue d'ammoniaque et on sèche l'échantillon. Le coton se dissout sous forme d'une masse gélatineuse, le lin n'est attaqué que très légèrement. Mais cet essai ne donne que des indications douteuses.

Séparation des fibres végétales et des fibres animales. — Pour découvrir les fibres végétales dans la laine ou dans la soie, on fera bouillir le tissu blanc dans une solution aqueuse de soude à 10 pour 100. On dissoudra ainsi la laine et la soie ; les fibres végétales inattaquées sont séparées sur un petit filtre de calicot et lavées à l'eau bouillante.

Dans la solution filtrée on caractérise la laine en ajoutant un peu de sous-acétate de plomb, qui donne une coloration noire par suite de la formation de sulfure. En l'absence de la laine, on retrouve la soie, qui se précipite de sa solution alcaline quand on neutralise par l'acide chlorhydrique.

Cet essai ne convient que pour les tissus blancs ou écrus ; quand on a affaire à un tissu coloré, il faudra le couper en petits morceaux que l'on plongera pendant

vingt minutes dans un mélange de 2 volumes d'acide sulfurique à 66° et de 1 volume *d'acide azotique fumant.*

Ce mélange détruira la laine, la soie et la matière colorante, en les oxydant. La fibre végétale conserve son aspect fibreux et passe à l'état de coton-poudre. On jette le tout dans l'eau et on lave par décantation, puis on réunit les fibres sur un filtre, on les lave et on les sèche.

L'essai des tissus blancs ou faiblement colorés peut être basé sur l'affinité des fibres pour les matières colorantes. Il est indispensable de décolorer le tissu avec l'eau de chlore faible, et il est essentiel d'enlever tout l'apprêt en faisant passer pendant dix minutes l'échantillon dans une solution bouillante de carbonate de soude à 2 pour 100. On savonne le tissu et on lave à l'eau bouillante, puis on plonge l'étoffe dans de l'eau à 50° renfermant 2 pour 100 d'acide chlorhydrique; après dix minutes, on lave et on essore la toile. Le tissu ainsi préparé pourra être essayé dans un bain de rosaniline comme nous l'avons dit plus haut.

Réactions diverses permettant de distinguer la laine, la soie et le coton. — Si les tissus sont blancs ou de couleur claire, on pourra les soumettre à l'essai de Lassaigne; les fils de laine seront noircis, la soie qui ne renferme pas de soufre restera incolore.

Le réactif de Schweitzer (ammoniure de cuivre), que l'on prépare en versant de l'ammoniaque sur de la tournure de cuivre, disposée dans une allonge, dissout aisément la soie et les fibres végétales, sans attaquer la laine. On découpera un carré d'étoffe de 2 centimètres carrés et on le plongera pendant cinq minutes dans 10 centimètres cubes du réactif. Au bout de ce temps, la soie sera dissoute complètement. (Si la soie est noire, il faudra employer 20 centimètres cubes de liquide et laisser en contact pendant deux fois plus de temps.)

Les fibres végétales se dissolvent plus lentement dans le réactif. On peut, après décantation du liquide bleu, les y précipiter en saturant par l'addition d'un acide. La soie entre plus rapidement en solution et ne se précipite qu'imparfaitement par les acides.

Les acides concentrés dissolvent la soie et certaines fibres végétales; on peut mettre cette action à profit pour les séparer. On aura soin, avant le traitement par les acides, de décolorer le tissu s'il y a lieu et d'enlever l'apprêt; l'échantillon sera bien séché avant d'être introduit dans les acides.

L'acide azotique concentré dissout la soie sans attaquer la laine. La soie se dissout aussi dans l'acide sulfurique concentré, qui transforme les fibres végétales en sucre et en dextrine et laisse la laine inattaquée.

Il est préférable d'employer à froid l'acide chlorhydrique concentré; la soie est dissoute au bout de peu de temps; la laine et les fibres végétales ne sont pas altérées. On jette le tout dans l'eau, on lave la laine et les fibres végétales sur un filtre.

On peut alors, dans ce résidu, distinguer les fibres en faisant bouillir le tissu avec de la soude à 10 pour 100, qui dissout la laine.

La fuchsine, l'acide picrique, le violet de Paris, qui ne se fixent pas sur le coton par la teinture, sont de bons réactifs pour caractériser ce dernier.

Les essais chimiques que nous venons d'énumérer donneront des indications

préalables sur la composition du tissu. L'examen microscopique confirmera et complétera ces résultats, il faudra lui accorder une grande importance et ne le négliger en aucun cas.

§ 2. — EXAMEN AU MICROSCOPE.

Nous empruntons à M. Vétillart, qui a fait une étude microscopique approfondie des fibres végétales, les indications qui vont suivre.

Il faut avoir à sa disposition un microscope donnant un grossissement de 300 diamètres environ et pouvant, avec un objectif plus faible, fournir un grossissement de 100 diamètres. Il est nécessaire d'employer une loupe pour préparer les fibres.

Outre les accessoires ordinaires, aiguilles, lames, porte-objets, etc., il faudra avoir : 1° une bande de verre de 8 à 10 centimètres de longueur, portant gravée une échelle en centimètres et en millimètres; 2° un micromètre oculaire donnant 1 centimètre divisé en 100 parties; 3° un micromètre objectif portant 1 millimètre divisé en 100 parties.

La chambre claire sera aussi un accessoire très utile pour dessiner ce que l'on voit dans le microscope.

Préparation des réactifs. — On prépare un liquide neutre qui sert à mettre la préparation en suspension. On peut employer à cet effet du chlorure de calcium en solution sirupeuse ou mieux encore de la glycérine additionnée d'un peu d'eau chargée de camphre et de quelques gouttes d'acide acétique.

Il faut aussi une dissolution d'iode obtenue en saturant d'iode une solution aqueuse d'iodure de potassium à 1 pour 100. On conserve cette solution dans des flacons bien bouchés, en ayant soin qu'il reste au fond du flacon un peu d'iode non dissous.

L'acide sulfurique étendu sera employé en même temps que l'iode : ces deux réactifs coloreront la cellulose des fibres en bleu et les matières azotées en jaune.

Le réactif sulfurique se prépare de la manière suivante : On mélange dans un flacon 2 volumes de glycérine concentrée et 1 volume d'eau, puis on versera, en refroidissant et en agitant, 3 volumes d'acide sulfurique à 66°.

Le réactif s'altère avec le temps, il faut y rajouter quelques gouttes d'acide, usqu'à ce que l'on obtienne nettement la coloration de la cellulose. La glycérine modère l'action de l'acide.

Il est nécessaire de pouvoir coller les fibres entre elles; on se servira de l'encollage préparé de la manière suivante : On dissout une partie de colle à bouche dans une partie et demie d'eau distillée, on ajoute à la dissolution chaude une partie de sucre ou de glucose de la consistance du miel. Ce mélange est conservé dans des flacons bouchés, on ajoute un morceau de camphre de la grosseur d'un pois, pour éviter les moisissures; il se solidifie par le froid, et on est obligé, avant l'usage, de le fondre au bain-marie.

Au point de vue des essais à pratiquer, on partage les fibres naturelles en trois groupes principaux : 1° les fibres végétales; 2° les fibres animales (poils animaux), et 3° les soies.

Préparation et examen des fibres végétales. — Pour bien reconnaître les caractères d'une fibre, il faut l'isoler par une préparation qui la sépare du tissu dans lequel elle se trouve engagée.

Si l'échantillon se présente sous la forme de filaments bruts, il faut le faire bouillir avec une solution de carbonate de soude au $\frac{1}{10}$; on lave ensuite l'échantillon à grande eau et on le sèche entre deux linges.

Lorsque la désagrégation n'est pas suffisante, on place les fibres dans un mortier en verre et on les broie sous l'eau avec un pilon en bois bien poli. On détache par le battage les fragments de parenchyme et on prélève sur le tout trois échantillons. Les deux premiers serviront pour l'étude des fibres en long; le dernier sera préparé pour les coupes

Examen en long des filaments dans un liquide neutre. — On laisse macérer les fibres dans la glycérine et on les place sur une plaque de verre que l'on dépose sous la loupe. On isole deux ou trois fibres avec des aiguilles en les disposant parallèlement. La glycérine, par sa viscosité, les maintient en place. On s'assure au moyen d'un grossissement assez fort que les fibres sont bien entières et que leurs extrémités sont intactes.

Détermination de la longueur des fibres. — On examine les fibres préparées, qui doivent être bien isolées et parfaitement entières. Pour déterminer la longueur il suffit de placer sous la préparation la glace divisée en millimètres; on aperçoit ainsi à la loupe les divisions de cette dernière. On prend la longueur de plusieurs fibres et, au lieu de faire la moyenne de ces chiffres, on note le nombre que l'on trouve le plus fréquemment. Ce chiffre servira de moyenne.

Il faudra aussi examiner la partie extérieure des fibres. On enroulera quelques fibres sur une plaque, en les baignant dans un des liquides neutres, on recouvrira d'un verre mince et on portera la préparation sous le microscope avec le grossissement le plus fort. On cherchera si les fibres sont planes ou aplaties en rubans, si elles sont lisses, cannelées ou striées et si elles semblent arrondies ou prismatiques. Il faudra observer si la cavité intérieure est apparente, si elle est large et ininterrompue. Les extrémités des fibres affectent aussi des formes spéciales. Il sera bon de multiplier les observations sur un grand nombre de fibres.

Diamètre des fibres. — Il est indispensable de savoir quelle est la valeur des divisions du micromètre oculaire. On place le micromètre objectif sur la platine du microscope et on examine avec l'oculaire micromètre. On observe le nombre de divisions comprises entre deux traits des échelles et on compte le nombre de divisions du micromètre oculaire comprises dans une espace déterminé du micromètre objectif. On trouve, par exemple, qu'une division du micromètre oculaire correspond à $0^{mm},004$, il suffira de multiplier par 0,004 les chiffres observés avec le micromètre oculaire pour avoir le diamètre en millimètres. On détermine le diamètre de la fibre sur plusieurs points de sa longueur, en ne mesurant pas au voisinage des extrémités. On prend la moyenne de tous ces chiffres et on les ramène, par le calcul dont nous venons de donner un exemple, à représenter, en fractions de millimètre, le diamètre de la fibre. On note si elle possède un diamètre uniforme ou si elle présente des renflements et des rétrécissements.

Examen des fibres en présence des réactifs. — On place sur le porte-objet quelques brins de fibres et on ajoute 2 ou 3 gouttes de solution d'iode. Quand l'imbibition s'est produite on enlève l'excès de liquide avec un papier buvard, puis on recouvre la préparation avec une petite glace carrée. On dépose, sur un côté du verre à recouvrir, quelques gouttes d'acide sulfurique étendu et on aspire le liquide en plaçant le long de l'arête opposée du verre un petit morceau de papier buvard. Il s'établit un courant qui chasse l'excès d'iode; on renouvelle l'addition d'acide sulfurique, que l'on enlève avec des papiers buvards jusqu'à ce que tout l'iode soit entraîné.

Certaines fibres se colorent en bleu sous l'action de l'iode, d'autres en jaune. Ce caractère permet à M. Vétillart de les diviser en deux grandes catégories.

Préparation des coupes. — On prend une mèche de fibres de 3 centimètres de longueur, et assez épaisse pour qu'après torsion on ait une corde du diamètre d'une plume d'oie. On attache les fibres avec un fil et on les place dans l'encollage, rendu liquide à chaud ; on malaxe ces fibres de manière à bien les imprégner et on expulse toutes les bulles d'air en tordant les fibres, auxquelles on conserve la forme de corde. On suspend alors cette préparation par le fil qui l'attache, et on laisse sécher pendant vingt-quatre heures en hiver, un peu moins longtemps en été.

Après cette dessiccation on a un petit bâton assez dur pour pouvoir y faire des coupes au rasoir ou bien encore au moyen d'un microtome.

On peut aussi préparer les coupes en fondant un mélange de paraffine et de stéarine dans lequel on plonge les filaments. Quand les bulles d'air ont disparu, la mèche est bien saturée de paraffine. On la retire et au bout d'une heure on peut faire les coupes. On introduit celles-ci dans un tube à essais avec de la benzine, qui dissout la paraffine ou la stéarine; on lave plusieurs fois à la benzine, puis on recueille les coupes sur un filtre et on les place dans un verre de montre avec de l'alcool fort. On dessèche ces coupes sur le porte-objet et on les prépare comme il a été dit plus haut pour l'examen avec les liquides neutres et en présence de l'iode et de l'acide sulfurique.

On peut appliquer aux tissus tout ce que nous venons de dire pour l'examen des fibres. Mais il sera nécessaire au préalable de les traiter à l'ébullition par la solution de carbonate de soude, pour enlever tout l'apprêt.

Caractères des principales fibres végétales. — Nous allons énumérer les caractères des fibres végétales que l'on peut trouver couramment dans l'industrie. Nous passerons sous silence tout ce qui est relatif à l'origine et à la préparation de ces fibres ; on trouvera ces renseignements dans les ouvrages spéciaux :

Les fibres qui se colorent en bleu par l'iode sont le lin, le chanvre, le houblon, l'ortie commune, la ramie (ortie de Chine), le sunn, le coton, l'ananas, le genêt, le china-grass (*Urtica nivea*).

Les fibres qui prennent une coloration jaune par l'iode sont : l'alfa, l'hibiscus (chanvre de Bombay), le jute, le *phormium tenax* (lin de la Nouvelle-Zélande), la pite ou aloès.

Lin. — Les fibres de lin ont quelquefois une longueur de 2 à 3 mètres. Les cel-

lules sont régulières; elles possèdent une largeur de $0^{mm},0069$ à $0^{mm},0241$, leur longueur est de 4 centimètres environ. Il y a des renflements assez nombreux. Les fibres possèdent des stries longitudinales.

Le sulfate d'aniline produit une coloration jaune qui indique des quantités variables de matières ligneuses. La garance donne à la fibre une teinte orangée; la fuchsine suivie d'un passage à l'ammoniaque produit une belle couleur rouge. Le bichlorure d'étain anhydre produit une coloration noire. L'acide sulfurique concentré et froid dissout les cellules. La coupe est polygonale à côtés droits, à angles plus ou moins vifs, avec un point jaune au centre.

Chanvre. — Fibres d'un diamètre irrégulier, agglomérées en faisceaux compacts; elles sont marquées de lignes transversales presque noires et très fines; canal central peu net. Les coupes polygonales sont groupées irrégulièrement. On observe une ouverture centrale linéaire simple ou ramifiée en plusieurs branches; absence de granulations.

Cellules très longues, jaunes au centre, de $0^{mm},01$ à $0^{mm},02$ de diamètre.

L'ammoniure de cuivre dissout partiellement les fibres.

L'acide sulfurique colore la fibre non rouie en vert, la potasse en brun, l'ammoniaque en vert, puis en jaune et en violet pâle, quand la fibre est rouie.

China-grass. — Ces fibres ont un bel éclat et une couleur blanche; elles sont cylindriques avec des stries longitudinales irrégulières et les extrémités coniques. La longueur des fibres peut atteindre 22 centimètres; elles possèdent un diamètre de $0^{mm},01$ à $0^{mm},04$. L'ammoniure de cuivre gonfle les fibres sans les dissoudre. On trouve aussi dans le commerce du china-grass cotonisé; les cellules sont alors contournées et les fibres beaucoup plus courtes.

Ramie ou ortie de Chine. — La fibre a une couleur blanc verdâtre, les cellules sont régulières à extrémités obtuses; longueur 8 centimètres, diamètre $0^{mm},05$; canal central apparent, contenant quelquefois des grains jaunes. Coupes polygonales irrégulières, à angles rentrants; ouverture intérieure large et irrégulière. L'ammoniure de cuivre gonfle la fibre énormément; le sulfate d'aniline n'indique pas de liquéfaction.

Coton. — Les fibres ont une longueur de 5 centimètres, un diamètre de $0^{mm},01$ à $0^{mm},03$; elles sont coniques, jamais en faisceaux, rubanées aplaties, à extrémités rétrécies et arrondies; elles sont striées et plissées, présentant de chaque côté une bordure en ourlet. Les coupes sont isolées, arrondies, ovales, en forme de rognons.

Le coton est souvent contourné sur son axe (l'acide azotique détruit cette propriété); la cuticule présente une disposition grillagée.

L'ammoniure de cuivre produit un gonflement énorme et dissout le tissu, à la longue, en produisant une masse gélatineuse. La teinture de garance provoque une coloration jaune, la fuchsine teint en rouge; cette nuance disparaît par l'ammoniaque. L'acide sulfurique concentré dissout rapidement le coton; les alcalis caustiques le colorent en brun.

Sunn (chanvre du Bengale). — Longueur des fibres, 7 millimètres à 8 millimètres, d'un diamètre de 0mm,03. Le corps des fibres présente des plis en X; renflements semblables à ceux du lin. Coupes en groupes nombreux ayant la forme de croissant et rappelant celles du chanvre.

Genêt. — Fibres frisées, pleines et rondes; longueur 5 millimètres; diamètre régulier et petit de 0mm,015; canal central droit très fin, coupes bleues entourées d'un réseau jaune épais, angles saillants et ouverture centrale très petite. Granulations jaunes à l'intérieur. Coupes irrégulières plus petites que celles du chanvre.

Sparte ou alfa. — Les cellules sont régulières; diamètre 0mm,015; ligne très fine au milieu. Coupes avec couches concentriques, la plupart du temps très marquées; les couches extérieures jaunes; celles de l'intérieur bleues, *un point* jaune au milieu indique le canal central. L'absence de cuticule distingue le sparte du coton; l'ammoniure de cuivre distend les fibres, il ne se produit de dissolution qu'après un long contact.

Jute. — Les cellules ont un contour irrégulier; les parois sont d'une épaisseur très variable. Les cellules possèdent une longueur de 4 millimètres en moyenne et un diamètre de 0mm,01 à 0mm,03. Les fibres se présentent en faisceaux agglomérés avec des sinuosités sur les bords. Le canal central forme une bande claire au milieu de la fibre; des bordures jaunes représentent l'épaisseur des parois. La coupe est polygonale à angle vif, en groupe compact avec ouverture centrale assez large, ovale et vide.

Après un traitement à l'acide chromique étendu et à l'acide sulfurique, le jute se colore en bleu. L'iode et l'acide sulfurique colorent en jaune. Le sulfate d'aniline colore la préparation en jaune intense.

Phormium tenax (lin de la Nouvelle-Zélande). — Les faisceaux fibreux blancs brillants atteignent jusqu'à un mètre de long. Ses fibres sont fines, régulières, lisses et raides; épaisseur des parois très uniforme; la cellule s'élargit régulièrement vers le centre; diamètre 0mm,013; le canal central est fin, mais apparent. Coupes très petites, polygonales, à angles émoussés; ouverture centrale petite et ronde.

L'eau de chlore et l'ammoniaque produisent une coloration violette.

L'acide azotique fumant colore en rouge les cellules libériennes, mais cette réaction n'est pas particulière au phormium; elle ne se produit plus avec les fibres ayant subi le rouissage.

Pite ou aloès. — Fibres courtes, à parois minces d'une épaisseur inégale, ondulées à l'extérieur et dentelées jusqu'à la pointe, qui est large et se partage souvent en deux pointes. Le diamètre est de 0mm,025 en moyenne; la longueur des cellules de 2mm,5. Coupe polygonale à angles émoussés; ouverture centrale de même forme et très grande; fissures perpendiculaires aux deux contours intérieur et extérieur.

Détermination de la proportion des filaments dans un mélange. — On exami-

nera, au-dessus d'une glace quadrillée en millimètres (carrés de 1 millimètre de côté), les fibres dans leur longueur et en coupe. On comptera, dans le champ du microscope le nombre de carrés et de fractions de carré nécessaire pour couvrir chaque groupe ou chaque branche. En faisant passer successivement toutes les parties de la préparation on aura ainsi deux séries de chiffres que l'on additionnera. On se servira pour cette recherche de l'objectif le plus fort. Supposons que le total des nombres trouvés pour l'une de ces fibres soit égal à t et que le total pour l'autre fibre soit égal à t'. On aura $t + t' = T$ et on pourra établir les deux proportions suivantes :

$$T : t :: 100 : x;$$

x étant la proportion pour 100 de la fibre dont le total est t.

$$T : t' :: 100 : y;$$

y représentant les fibres dont le total est t'.

CARACTÈRES DES FIBRES ANIMALES ET DES POILS.

Laine de mouton. — La laine du mouton est blanche ou jaune, quelquefois noire; elle n'est pas formée de substance cornée, mais on remarque de nombreuses granulations qui ont l'apparence d'écailles imbriquées autour du brin de laine. Les écailles plus petites peuvent s'enchevêtrer et donner l'aspect d'un tube continu.

La coupe de la laine est elliptique. L'acide sulfurique désagrège la surface de la laine et lui donne une apparence rugueuse.

La potasse gonfle un peu la laine et la dissout à chaud.

La longueur et le diamètre de la laine sont très variables. On observe des longueurs de 4 à 32 centimètres, des diamètres de $0^{mm},014$ à $0^{mm},06$. Les filaments sont frisés; les écailles possèdent des formes irrégulières. Les laines de première tonte se terminent par une pointe fine et lisse ; les laines des autres tontes offrent un diamètre assez uniforme.

Les fibres se gonflent légèrement par l'ammoniure de cuivre; les écailles deviennent plus apparentes par ce traitement.

L'alloxantine teint la laine en rouge, ainsi que la rosaniline et la fuchsine. L'azotate d'argent produit une coloration violette ou brune, le sulfate de cuivre noircit la préparation.

Poils d'alpaca. — Ces poils possèdent une couleur gris d'argent qui peut aller jusqu'au brun et au noir. Le poil a une longueur moyenne de 15 centimètres; diamètre $0^{mm},02$ — $0^{mm},03$. On observe à l'intérieur des cellules médullaires réparties en îlots grisâtres.

Poils de l'angora (*mohair*). — Les poils de la chèvre d'Angora à surface lisse présentent une couleur blanche et sont d'une finesse remarquable.

Les poils sont aussi longs que ceux de l'alpaca; diamètre $0^{mm},03$. Les écailles,

que l'on voit difficilement, entourent complètement le poil qui se rétrécit à la racine et possède une pointe renflée.

Citons encore les poils du lièvre, du bœuf, du chat, du cheval, qui sont d'un emploi moins fréquent. La comparaison avec des échantillons authentiques rendra ces recherches faciles.

Caractères de la soie. — On connaît six variétés de soie, que l'on distingue par leurs diamètres qui varient entre $0^{mm},027$ et $0^{mm},052$. En observant la soie au microscope, on aperçoit une structure toute particulière, caractérisée par des fils doubles, parallèles, solides, réfractant énergiquement la lumière. La coupe des fils représente une surface de forme irrégulière.

La soie se dissout rapidement dans l'acide sulfurique concentré; en ajoutant du sucre à cet acide, on observe une coloration rose; l'acide chlorhydrique la colore en violet et la dissout.

Les soies se colorent en rouge par l'alloxanthine et la fuchsine.

CHAPITRE IV

DOSAGE DU TANNIN

§ 1. DOSAGE DU TANNIN PAR FILTRATION SUR LA PEAU.

Le dosage exact du tannin a une importance considérable, et l'on a souvent eu à regretter qu'il n'existât aucun procédé permettant de déterminer, avec une certitude absolue, l'une des matières premières d'une grande industrie.

Nous ne passerons pas en revue les nombreux procédés de dosage qui ont été proposés; qu'il nous suffise de dire que presque tous ces procédés ne donneraient des résultats exacts que si l'on opérait sur du tannin pur. Mais cela n'est jamais le cas, et les matières tannantes que l'industrie des cuirs emploie, contiennent toujours des principes qui peuvent influer sur les diverses réactions proposées pour les dosages, ou, tout au moins, empêcher que ces réactions soient aussi nettes qu'il le faudrait pour arriver à un dosage rigoureux. Il convient donc de rejeter la plupart de ces procédés.

On peut les remplacer par une méthode qui se rapproche de la pratique industrielle, l'absorption du tannin par un morceau de peau. On a proposé, il y a longtemps, de déterminer le tannin contenu dans une dissolution en y plongeant un morceau de peau pesé, qu'on repèse après la fixation du tannin. Quoique séduisante par son apparente simplicité, cette méthode n'est pas applicable. Les chances d'erreur sont beaucoup trop considérables, la peau sèche étant une matière extrêmement hygrométrique, qu'il est presque impossible de ramener à un état de dessiccation constant.

Le procédé de dosage basé sur l'emploi d'une dissolution de gélatine ne donne aussi que des résultats peu certains; il est presque généralement abandonné. Nous avons remarqué que la dissolution d'une matière tannante, filtrée par pression ou aspiration à travers un morceau de peau, lui abandonne tout son tannin, tandis que la totalité des autres matières dissoutes traverse le tissu animal.

Cette propriété nous a paru pouvoir être appliquée à la détermination exacte du tannin. En effet, si l'on évapore à sec des quantités égales de la dissolution de la matière tannante et de cette même dissolution débarrassée de tannin par son passage à travers la peau, on obtient deux résidus, dont l'un contient toutes les matières

solubles de la substance à analyser, et l'autre les mêmes matières, moins le tannin. En retranchant le poids du second résidu du poids du premier, on a le poids du tannin contenu dans le liquide soumis à l'évaporation.

On peut remplacer cette évaporation par la prise des densités des liquides avant et après la filtration, l'augmentation de densité que donne à l'eau le tannin étant déterminée par des expériences préliminaires. Nous décrirons d'abord un appareil de construction assez simple, et ensuite celui auquel on s'est définitivement arrêté et dont le maniement facile permet de faire rapidement et avec précision le dosage du tannin dans les matières qui en renferment.

L'appareil primitif se compose de deux parties distinctes : l'une, A (fig. 74), consiste

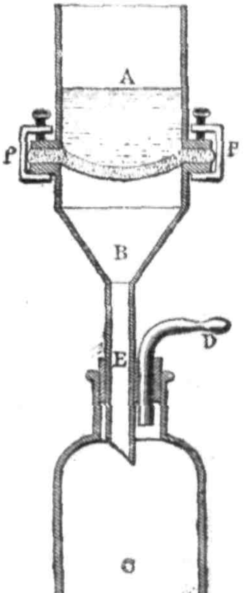


Fig. 74.

en un cylindre en zinc ou en fer étamé, portant à sa base un rebord d'environ 15 millimètres de largeur et 4 millimètres d'épaisseur ; l'autre, B, consiste en un cylindre de même diamètre, plus court, se terminant par un cône, au sommet duquel est soudé un tube E ; ce cylindre porte un autre rebord pareil au précédent. La peau est prise entre les rebords, qui sont serrés par les pinces P. Le liquide est placé dans la partie A, au-dessus de la peau. Le tube E s'engage dans un bouchon en caoutchouc, qui s'adapte sur le flacon C ; une seconde tubulure D est mise en communication avec une machine pneumatique ou avec une trompe. La filtration du liquide s'opère dès qu'on fait aspiration ; il tombe goutte à goutte dans le flacon C.

L'appareil définitif (fig. 75 et 76) se compose d'un socle, d'une couronne et d'un chapeau; ces trois parties sont reliées au moyen de trois petites pinces P, fixées au socle et destinées à serrer la peau *p*. Le chapeau a la forme d'un étrier; il porte une vis V, terminée par un petit disque de bronze. En abaissant la vis, ce disque vient comprimer le caoutchouc C qui, communiquant la pression qu'on lui donne au liquide placé en A, le force à traverser la peau. La couronne qui sépare le chapeau du socle porte un petit orifice en forme d'entonnoir, par lequel on introduit le liquide et que l'on bouche au moyen d'un petit bouchon à vis B. Le caoutchouc C est serré entre la base du chapeau et la couronne.

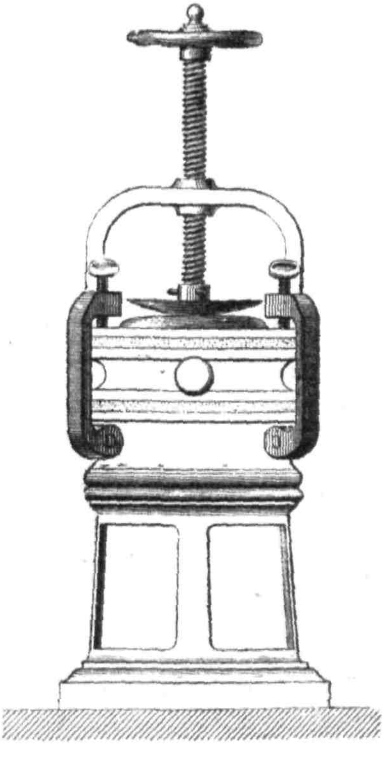


Fig. 75.

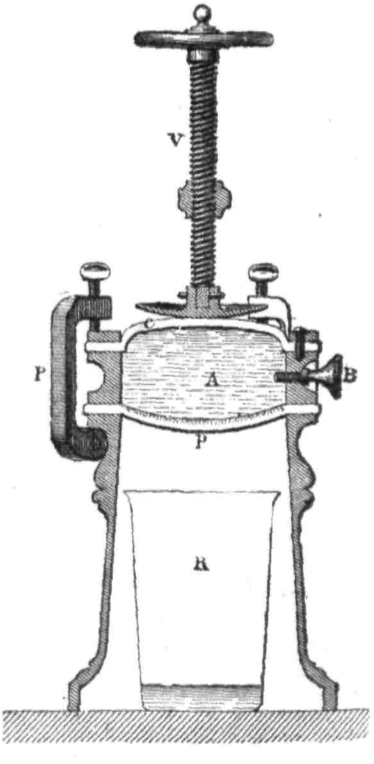


Fig. 76.

La peau employée de préférence est celle qui sort du travail de rivière, c'est-à-dire qui, après avoir été dépoilée, a séjourné quelques jours dans l'eau courante. Il est indifférent d'employer telle ou telle espèce de peau, pourvu qu'elle soit assez épaisse pour retenir tout le tannin et pas assez ferme pour s'opposer à une filtration rapide.

Les parties dites *creuses* paraissent se prêter le mieux à ces expériences, parce qu'elles permettent au liquide de les traverser rapidement. Dans le bœuf, on choisit le flanc; dans la vache, le flanc et la tête; dans le veau, la tête seulement. De cette manière, la peau sur laquelle on a prélevé l'échantillon n'est pas endommagée.

Il nous semble préférable aussi d'employer les peaux dépoilées à l'échauffe; si cependant on se sert de celles qui ont été dépoilées à la chaux, il faut avoir soin de les malaxer dans l'eau pour en faire sortir la chaux. Le morceau étant découpé à la grandeur voulue, on l'exprime à la main pour en faire couler l'eau qui l'imbibe; on le pose en place et on le serre avec les pinces.

Le liquide contenant le tannin est alors introduit dans l'appareil, la peau étant en place, par l'orifice B (fig. 76), qui est immédiatement rebouché. Ce liquide remplit en partie ou en totalité l'espace A compris entre le caoutchouc et la peau. En abaissant la vis V, on exerce sur le caoutchouc une pression qui force le liquide à filtrer à travers la peau; il tombe goutte à goutte dans le vase R, avec une rapidité variant avec la pression donnée. Pour les expériences de précision, il est bon de rejeter les 10 ou 15 centimètres cubes qui passent en premier lieu et qui contiennent l'eau imbibant la peau. Dans la pratique il n'est pas nécessaire de faire disparaître cette cause d'erreur, qui est peu importante. De temps en temps on fait jouer la vis pour maintenir la pression, qu'on peut rendre assez forte. Quand on a obtenu assez de liquide, on prélève 20 centimètres cubes de la liqueur tannique et autant de la liqueur filtrée; on évapore à sec dans des capsules à fond plat, que l'on maintient quelque temps à 110°. La différence entre les deux poids donne la quantité de tannin contenue dans les 20 centimètres cubes du liquide employé.

§ 2. — ANALYSE D'UNE ÉCORCE DE CHÊNE.

On prend dans le lot à analyser un grand nombre de morceaux d'écorce, représentant un échantillon moyen; on divise ces morceaux en plus petits de 1 ou 2 centimètres de longueur; on mélange à la main et on passe dans un moulin à café, à 2 ou 3 reprises, jusqu'à ce qu'on ait obtenu une poudre fine; on prend 20 grammes de cette poudre, on les place dans une allonge étirée et assez étroite, munie à sa partie inférieure d'un tampon de coton, et on verse par petites portions, à la surface de la matière, de l'eau bouillante. La liqueur qui s'écoule est reçue dans un ballon jaugé de 200 centimètres cubes et on continue ce lavage à l'eau bouillante, par petites portions et en attendant, pour en rajouter, que la précédente soit écoulée, jusqu'à ce qu'on soit arrivé au volume de 200 centimètres cubes; les dernières parties qui passent doivent être incolores et sans aucune saveur. On opère, par l'agitation, le mélange des 200 centimètres cubes de liqueur écoulée, et on en prend 20 centimètres cubes qu'on met dans une capsule à fond plat; le reste de la liqueur est introduit dans l'appareil représenté par la figure 76, par l'orifice dont on a enlevé le bouton à vis B; on remet le bouchon et on exerce une pression au moyen de la vis. Les dix premiers centimètres cubes de liquide passé sont rejetés; on continue alors jusqu'à ce qu'on ait recueilli en tout 25 centimètres cubes de liquide dont on prend, à la pipette, 20 centimètres cubes, qu'on évapore comme il est dit ci-dessus.

Exemple de calcul :

20^{cc} de liquide primitif ont laissé, résidu sec.	$0^{gr},275$
20^{cc} — filtré — —	0,130
Tannin dans 20^{cc}	$0^{gr},145$
— dans 200^{cc} représentant 20 grammes d'écorce . .	1,45
Soit pour 100 d'écorce	7,25

§ 3. — ANALYSE DU BOIS DE QUEBRACHO.

Certaines substances tannantes ne peuvent pas être épuisées dans une allonge, le liquide ne les traversant qu'avec une extrême difficulté ; tel est le cas du bois de quebracho, de l'écorce de l'hemlock, du dividivi, et en général des substances contenant des tannins résinoïdes, solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'eau froide. Ces substances sont, en général, plus riches que les écorces de chêne, et on en prend 10 grammes seulement, après les avoir pulvérisés avec soin. On les place dans un ballon bouché, avec 50 centimètres cubes d'eau, et on chauffe à 100°, au bain-marie, pendant une heure, en agitant fréquemment. Au bout de ce temps on laisse reposer et on décante à chaud le liquide surnageant, même s'il est légèrement trouble. On remet de nouveau 50 centimètres cubes d'eau et on recommence la même opération. On renouvelle ainsi l'eau 4 ou 5 fois et on réunit toutes les liqueurs obtenues et dont le volume ne doit pas dépasser 200 centimètres cubes. On introduit le tout dans un ballon jaugé de 200 centimètres cubes placé au bain-marie et on complète le volume à 200 centimètres cubes à la température de 100°. Le liquide étant rendu homogène, on laisse déposer en maintenant le ballon bouché et à 100°, puis on prend, toujours à cette température, avec une pipette, un volume de 20 centimètres cubes qu'on met à évaporer dans une capsule à fond plat numéro 1. Le résidu donne l'ensemble des matières solubles à 100°, qui équivalent à 1 gramme de bois et qui sont formées essentiellement des matières non tannantes, du tannin soluble dans l'eau froide, du tannin résinoïde insoluble dans l'eau froide et soluble dans l'eau bouillante.

Le volume de liquide restant est ramené à la température ordinaire et complété à 180 centimètres cubes. Il se trouble par le refroidissement par suite de la précipitation du tannin résinoïde. Lorsque la partie supérieure s'est complètement éclaircie, on en prend encore 20 centimètres cubes qui sont évaporés dans une capsule à fond plat numéro 2. Le résidu comprend l'ensemble des matières non tannantes et le tannin soluble à froid. En retranchant le poids du résidu numéro 2 de celui du résidu numéro 1, et a, par suite, la proportion de ce tannin résinoïde qui est insoluble dans l'eau froide et se dissout dans l'eau bouillante. Le reste de la solution est introduit dans la presse décrite plus haut et filtré à travers la peau. On jette les 10 ou 15 premiers centimètres cubes du liquide qui passe, puis on recueille assez de liquide filtré pour pouvoir en prélever 20 centimètres cubes qui sont évaporés dans la capsule numéro 3.

On a ainsi le poids des substances non assimilables par la peau, c'est-à-dire des

substances non tannantes, qui, retranché de celui obtenu dans la capsule numéro 2, donne le poids du tannin soluble à froid contenu dans 1 gramme de la matière analysée. On a dans cette série d'opérations déterminé :

1° Le tannin résinoïde, insoluble dans l'eau froide et soluble dans l'eau bouillante ;

2° Le tannin proprement dit, soluble dans l'eau froide ;

3° L'ensemble des substances autres que le tannin, comprenant des matières sucrées, des gommes, des corps pectiques, des sels à acides organiques, etc.

Il y a souvent intérêt à déterminer séparément la proportion de tannin soluble et de tannin insoluble, c'est le premier qui a le plus de valeur au point de vue de l'utilisation industrielle. Le deuxième peut également s'assimiler à la peau ; mais cette assimilation est très lente et souvent incomplète. Il y a donc lieu, au point de vue industriel, d'attribuer une valeur moindre à ce tannin moins soluble qu'à celui que l'eau froide dissout directement.

§ 4. — ANALYSE D'UN EXTRAIT DE TANNIN.

Depuis quelques années on se sert fréquemment, dans l'industrie des cuirs, d'extraits retirés par dissolution des matières tannantes végétales ; généralement ces matières sont divisées mécaniquement, épuisées par l'eau chaude et ensuite concentrées. Les extraits renferment donc toutes les parties qui sont solubles à chaud, en y comprenant les tannins résinoïdes dont il vient d'être parlé. Il y a en outre des matières colorantes provenant de l'altération et surtout de l'oxydation des matières organiques diverses et du tannin, qui a été modifié sous l'action de la température. Aussi la plupart de ces extraits ont-ils la propriété de se troubler lorsqu'on les additionne d'eau froide. Si les extraits eux-mêmes ne sont pas troubles, cela tient à ce que ces différentes matières insolubles dans l'eau froide sont solubles dans une solution concentrée de tannin.

Les extraits les plus usités sont ceux qui proviennent du bois de châtaignier, du bois de chêne, du bois de quebracho, de l'écorce de l'hemlock et de divers conifères. En général ces extraits ont l'avantage d'une action plus rapide sur le cuir, souvent aussi d'un prix de revient inférieur, par suite de leur concentration qui diminue les frais de transport.

Les extraits sont plus ou moins concentrés et plus ou moins riches en tannin. Ils ont généralement une densité minima de 18° B. et une teneur minima de 15 pour 100 de tannin. Leur densité maxima est de 35° avec une richesse de 30 à 40 pour 100 de tannin. Il y a cependant des extraits encore plus concentrés, très épais ou même solides. Ces derniers sont plus riches encore que les précédents.

Il convient, pour l'analyse, de prendre des quantités d'extrait d'autant plus petites que leur richesse est plus grande ; pour ceux qui ont une densité voisine de 20° Baumé, on prendra 20 grammes d'extrait qu'on étendra au volume de 200 centimètres cubes. Pour les extraits approchant de 30°, on ne prendra que 10 grammes pour un volume final de 200 centimètres cubes. Enfin, pour ceux qui sont très épais ou solides, 5 grammes seront suffisants pour ce même volume.

Lorsque les extraits ne se délayent pas facilement dans l'eau froide, il faut commencer à les dissoudre dans de l'eau chaude, en les écrasant et les agitant à l'aide d'une baguette de verre aplatie à son extrémité. Mais, cette dissolution obtenue à chaud, il faut avoir soin de laisser refroidir avant de compléter le volume. Quoi qu'il en soit, une fois le volume obtenu et l'homogénéité établie par l'agitation, on laisse déposer, on prélève 20 centimètres cubes de la solution claire qu'on évapore. Le résidu donnera l'ensemble des matières solubles à froid contenues dans la $\frac{1}{10}$ partie de l'extrait employé. Le reste de la solution claire est introduit dans la presse filtrante, on opère comme il est dit précédemment et on prélève encore 20 centimètres cubes du liquide qui a traversé la peau. Le résidu de cette nouvelle évaporation donne l'ensemble des matières non tannantes qu'on désigne fréquemment sous le nom d'extractifs. En le retranchant du poids du résidu de la première évaporation, on a le poids du tannin soluble contenu dans la dixième partie de l'extrait employé.

Quant au tannin qui s'est précipité sous l'action de l'eau froide, on le lave par décantation à l'eau froide, à deux ou trois reprises, sans s'astreindre à obtenir des eaux de lavage complètement incolores. On laisse sécher à l'air, puis on dissout sur le filtre même par de l'alcool et on lave à l'alcool jusqu'à ce que celui-ci passe presque incolore. La solution alcoolique est reçue dans une capsule à fond plat et évaporée à sec; ce résidu représente la totalité du tannin insoluble contenu dans la matière employée. Il est formé des tannins résinoïdes préexistants dans le végétal dont l'extrait a été retiré et en partie par la transformation du tannin soluble pendant le cours de la fabrication de l'extrait.

Les trois déterminations qui précèdent, celle de l'ensemble des matières non tannantes, celle du tannin directement soluble et assimilable, celle enfin des tannins insolubles dans l'eau froide et d'une assimilation plus lente, suffisent en général pour apprécier la valeur commerciale d'un extrait.

Mais il est bon d'y joindre d'autres recherches, celles par exemple qui consistent à déterminer s'il n'y a pas dans l'extrait trop de sels calcaires, ce qu'on reconnaît en incinérant quelques grammes d'extrait, traitant des cendres par de l'acide chlorhydrique et recherchant la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, dans la dissolution rendue ammoniacale. Un extrait de bonne qualité ne contient que quelques millièmes de son poids de chaux. Si l'on en trouve une plus grande quantité, ce qui tient souvent à l'emploi d'une eau très calcaire, l'extrait sera de qualité moindre.

Il y a encore intérêt à rechercher la présence des acides minéraux. On additionne souvent les extraits, dans le but de les clarifier ou de les décolorer partiellement, de petites quantités d'acides sulfurique ou chlorhydrique. Lorsque cette addition ne dépasse pas 3 à 4 grammes par kilogramme d'extrait, elle peut être considérée comme n'ayant pas d'effet nuisible. Une addition plus forte est nuisible à la qualité des extraits et a une influence fâcheuse sur le cuir.

Pour rechercher si un extrait contient des quantités d'acide trop considérables, on se servira d'une solution de cet extrait au dixième dont une goutte, placée sur un papier bleu de tournesol, ne doit rougir ce papier que très légèrement. Si ce papier devient immédiatement rouge vineux, l'acide existe en trop grande quantité.

On recherchera au moyen du chlorure de baryum, dans cette solution étendue et acidulée par l'acide chlorhydrique, si c'est à de l'acide sulfurique qu'on a affaire.

Dans le cas affirmatif on procédera à un dosage sur 5 grammes d'extrait étendu à 50 centimètres cubes, sans se préoccuper de la matière organique. Les combinaisons barytiques autres que le sulfate resteront en solution à la faveur de l'acide chlorhydrique ajouté. Seulement, comme dans les extraits se trouvent naturellement de petites quantités de sulfate, il ne faudrait pas attribuer tout le sulfate de baryte formé à de l'acide sulfurique ajouté.

Pour déterminer la proportion de ce sulfate et la retrancher de la quantité qu'on vient de trouver, il faut incinérer 5 grammes d'extrait, les reprendre par de l'acide azotique très concentré en faisant bouillir, puis étendant d'eau, et procéder à un nouveau dosage de l'acide sulfurique. Le deuxième résultat retranché du premier donnera la proportion d'acide sulfurique existant à l'état libre dans 5 grammes d'extrait.

Pour rechercher l'acide chlorhydrique on étendra 5 grammes d'extrait de 20 centimètres cubes d'eau, on les introduira dans une petite cornue et on distillera jusqu'à ce qu'on ait recueilli 10 ou 15 centimètres cubes de liqueur. C'est dans ce liquide distillé, qu'on aura additionné d'un peu d'acide azotique, que le nitrate d'argent décélera la présence de l'acide chlorhydrique. Pour opérer le dosage de l'acide chlorhydrique libre, on distillera 10 grammes d'extrait avec 20 centimètres cubes d'eau. Quand on aura recueilli 20 centimètres cubes de liquide, on rajoutera dans la cornue encore 20 centimètres cubes d'eau et on continuera à distiller. On rajoutera ainsi de l'eau à mesure qu'elle distille, jusqu'au moment où les liquides qui passent n'ont plus de réaction acide. Dans les liqueurs distillées réunies on dosera l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure d'argent.

On introduit souvent aussi dans les extraits du sel marin, de l'hyposulfite de soude, etc. Pour rechercher leur présence on incinérera quelques grammes d'extrait; la présence dans les cendres de notables quantités de sels solubles montrera qu'il y a une addition. On recherchera d'ailleurs par les procédés usuels la nature de ces sels.

Densité. — Il est toujours utile de prendre la densité des extraits. Cette indication est loin d'avoir une valeur absolue au point de vue de la richesse en tannin. Cependant pour des extraits d'une même provenance on peut admettre, jusqu'à un certain point, qu'à une augmentation dans la densité correspond une augmentation dans la proportion de tannin. On exprime ordinairement la densité des extraits en degrés Baumé, rapportés à la température de 15°.

Coloration. — Les extraits ont généralement une coloration assez foncée qui tient aux préparations qu'ils ont subies et surtout à l'action de la température et au contact de l'air. Cette coloration est une cause de dépréciation pour les extraits. Elle se communique au cuir et lui donne un aspect désavantageux. Les extraits sont diversement colorés suivant leur provenance, suivant les traitements qu'on leur a fait subir pendant les procédés employés pour les concentrer. En règle générale on peut admettre qu'à égalité de tannin la valeur commerciale des extraits est d'autant plus grande que leur coloration est moins foncée. Pour apprécier comparativement cette coloration, on amène les extraits au centième, c'est-à-dire qu'on en dissout 10 grammes dans 1 litre d'eau; après avoir rendu homogène, on laisse déposer et

on introduit ces solutions dans des tubes à essais ayant le même diamètre. On compare l'intensité de la coloration de ces liqueurs placées devant la lumière du jour à des solutions types prises comme point de repère; il est très facile de les classer ainsi suivant l'ordre de l'intensité des colorations.

Pour avoir une notion plus précise de l'intensité de la coloration on peut avoir recours au colorimètre de Dubosc, qui permet d'évaluer directement les épaisseurs de liquide qui correspondent à une même intensité de coloration. Ces dernières sont inversement proportionnelles aux épaisseurs de liquide observées.

§ 5. — DÉTERMINATION PAR LA PRISE DE DENSITÉ DES SOLUTIONS.

Nous avons exposé plus haut la méthode très précise qui permet de déterminer directement le tannin assimilable au cuir par la pesée du résidu laissé avant et après l'absorption. Nous allons décrire maintenant un autre procédé basé sur le même principe.

Ce procédé consiste à remplacer l'évaporation à sec du liquide par la prise de densité. Cette dernière méthode est d'une application bien plus facile, parce qu'elle remplace l'évaporation à sec et les pesées par une simple constatation faite à l'aide d'un densimètre spécial. Cette densité est prise dans le liquide qui contient le tannin, d'un côté, et, d'un autre côté, dans celui qui a traversé la peau et qui est ainsi privé de tannin. On prépare les solutions de la même manière, en ayant soin toutefois qu'elles soient deux fois plus concentrées que celles dont nous venons de parler. Ainsi, pour un volume de 200 centimètres cubes on prendra 40 grammes d'une écorce de chêne ou 20 grammes d'un bois de quebracho et ainsi de suite, en ne versant l'eau que par petites portions et toujours bouillante pour arriver à épuiser d'une façon complète. Une partie de la solution, soit environ 50 ou 60 centimètres cubes, est mise à part, le reste est introduit dans la presse et filtré à travers la peau. Lorsque 50 ou 60 centimètres cubes de liquide filtré sont recueillis, ce qui demande généralement de une demi-heure à une heure, on laisse les deux liquides, filtré et non filtré, prendre la même température, en les plaçant l'un à côté de l'autre, et on prend leur densité dans une éprouvette à l'aide d'un petit densimètre spécial, appelé tannomètre, et qui est gradué de telle sorte que chaque division corresponde à $0^{gr},1$ de tannin dans 100 centimètres cubes de liquide. La graduation a été faite directement. En retranchant du chiffre lu pour la densité primitive le chiffre trouvé après la filtration, on aura directement en décigrammes la quantité de tannin contenue dans 100 centimètres cubes du liquide examiné. On peut ainsi ramener cette quantité à 100 parties de la substance soumise à l'analyse.

Exemple : 40 grammes d'écorce de chêne ont été épuisés par l'eau bouillante et le volume du liquide amené à 200 centimètres cubes. Le liquide marquait au tannomètre :

Avant la filtration.	26,0
Après la filtration.	6,5
Différence.	19,5

correspondant à $1^{gr},95$ de tannin dans 100 de la solution; comme 100 centimètres cubes de solution équivalent à 20 grammes d'écorce, il faut multiplier par 5 ce chiffre pour le rapporter à 100 d'écorce, on aura ainsi pour 100 d'écorce : 9,75 de tannin.

§ 6. — DOSAGE DU TANNIN A L'AIDE DU PERMANGANATE DE POTASSE (MÉTHODE NEUBAUER ET LOEVENDAL MODIFIÉE).

Cette méthode ne donne pas des résultats absolus. Cependant entre les mains de personnes qui en ont une grande habitude et lorsqu'elle est pratiquée dans des conditions convenables, elle donne des résultats comparatifs qui permettent d'en tirer parti.

Elle est basée sur l'oxydation très rapide du tannin, sous l'influence de corps oxydants, tels que le permanganate de potasse. Ce permanganate est décoloré par la réduction qu'il éprouve, mais il serait difficile de saisir exactement, dans les solutions colorées dans lesquelles on opère, le point exact où le permanganate commence à persister. On a trouvé plus commode, comme indice de la réaction, d'introduire avec le tannin à doser une certaine quantité d'indigo, qui a également la propriété de décolorer le permanganate, en perdant lui-même sa coloration. Mais cet indigo ne se décolore qu'après que tout le tannin a lui-même subi l'action du permanganate. En opérant donc sur un mélange convenable de tannin et de solution d'indigo dans lequel on introduit, peu à peu, du permanganate de potasse, on observe un moment où la couleur bleue propre à l'indigo a disparu. Le permanganate employé a servi à oxyder et le tannin et l'indigo. Si maintenant nous prenons une même quantité d'indigo seul, il nous faudra, pour amener sa décoloration, une quantité de permanganate inférieure. Si nous retranchons cette dernière quantité de celle que nous avons obtenue en premier lieu, nous aurons le nombre de centimètres cubes de permanganate qui ont été nécessaires pour l'oxydation du tannin existant dans la solution.

Ce permanganate a été au préalable titré comparativement avec une quantité déterminée de tannin pur. Le rapport des deux volumes de permanganate employé donnera la quantité de tannin contenue dans le liquide sur lequel on a opéré.

Cette méthode s'applique aux substances tannantes en général, écorces, bois, extraits, mais il ne faut pas perdre de vue que d'autres substances que le tannin, telles que les corps pectiques, par exemple, agissent également sur le permanganate et enlèvent de la précision à ce mode de dosage. Pour atténuer les effets des substances autres que le tannin, il faut exécuter ces opérations avec une grande rapidité, car l'action des substances organiques sur le permanganate est d'autant plus grande que le contact a été plus long.

Voici le mode de procéder que nous avons adopté pour effectuer ce dosage.

Pour les écorces et en général les matières peu riches en tannin, on opère sur 20 grammes. Pour les extraits de concentration moyenne ou les substances moyennement riches, sur 10 grammes. Pour les matières très riches, comme les extraits solides, sur 5 grammes. Le volume est amené à 1 litre, en procédant soit par épuisement, soit par simple dissolution

Dans un verre à précipité de 1 litre on met 500 centimètres cubes d'eau ordinaire; on y ajoute 20 centimètres cubes de la solution de tannin et 10 centimètres cubes de solution d'indigo, fortement acidulée par l'acide sulfurique. Puis, plaçant le verre dans un endroit bien éclairé et sur une feuille de papier blanc, on verse goutte à goutte, mais aussi rapidement que possible, la solution de permanganate, en agitant vivement, jusqu'au moment où la teinte bleue du liquide s'est transformée en une teinte d'un jaune clair. Ce moment est très facile à saisir, lorsque l'on a acquis une certaine pratique de ces dosages. Mais il se produit des teintes intermédiaires verdâtres plus ou moins sales qui déroutent les personnes peu habituées. Il ne faut point s'arrêter à ces teintes intermédiaires, mais aller hardiment jusqu'à la nuance jaune clair dont nous avons parlé. Il ne faut d'ailleurs pour ce dosage que quelques instants. On peut donc le répéter plusieurs fois de suite et prendre la moyenne des résultats obtenus, après avoir toutefois éliminé au préalable les résultats qui s'écarteraient par trop de ceux qu'on a obtenus le plus souvent.

Une fois ce chiffre fixé, il faut déterminer la correction relative à l'indigo. On le fait en mettant dans un verre de 1 litre 500 centimètres cubes d'eau ordinaire et 10 centimètres cubes de la solution acide d'indigo. On verse comme précédemment le permanganate jusqu'au moment de la disparition de la couleur bleue. Le chiffre ainsi trouvé est retranché du précédent.

Pour prendre le titre de la solution d'indigo, on se sert de tannin pur venant de la noix de galle, exempt de toute substance étrangère et séché à 100°. 0gr,5 de ce tannin sont dissous dans 100 centimètres cubes d'eau, et l'on prend de cette solution 20 centimètres cubes équivalant à 0gr,1, qu'on introduit encore dans le vase de 1 litre, avec un demi-litre d'eau et 10 centimètres cubes de solution d'indigo. La quantité de permanganate nécessaire pour effectuer la décoloration est encore diminuée de celle qui correspond à la décoloration de l'indigo, et le rapport des volumes trouvés, d'un côté, pour le produit à analyser et de l'autre pour la solution titrée de tannin, donnera la quantité de tannin cherchée.

Exemple de calcul. — 10 grammes d'un extrait de châtaignier ayant une densité de 20° B. ont été dissous dans l'eau, et le volume a été amené à 1 litre. On a pris de cette solution 20 centimètres cubes.

1er titrage.	permanganate décoloré.	8,5
2e —	—	8,4
3e —	—	8,5
4e —	—	8,6
5e —	—	8,5
6e —	—	8,4
7e —	—	8,6
8e —	—	8,6
	Moyenne.	8,51

Les 10 centimètres cubes de liqueur d'indigo décolorent 1,3 de permanganate.

La quantité de permanganate décolorée par le tannin est donc égale à

$$8,51 - 1,3 = 7,21$$

D'un autre côté, on a opéré sur 20 centimètres cubes de solution titrée contenant 0gr,1 de tannin pur et sec, additionnés également de 10 centimètres cubes de solution d'indigo.

La quantité de permanganate décolorée a été de	16,6
Celle décolorée par l'indigo a été de.	1,3
Différence correspondant à 0,1 de tannin	15,3

Pour calculer la quantité de tannin cherchée nous avons donc la formule suivante :

$$x = \frac{7,21 \times 0,1}{15,3} = 0,0471,$$

correspondant à 20 centimètres cubes de la solution, soit 0gr,2 d'extrait employé ; ce qui équivaut à 23,55 de tannin pour 100 de l'extrait examiné.

Préparation de la solution de permanganate. — 10 grammes de permanganate cristallisé sont dissous dans 1 litre d'eau. Cette solution est conservée à l'abri de la lumière, dans un flacon bouché avec un bouchon de verre. Elle change de titre pendant le premier temps de la préparation ; mais au bout de quelques semaines ce titre se maintient invariable. Aussi est-il bon d'avoir toujours cette solution préparée longtemps à l'avance, afin de n'avoir pas à prendre son titre au moment de chaque dosage. Quand on a suivi ces indications, on peut se contenter de titrer de temps en temps au moyen de la solution de tannin pur. Quand, au contraire, la liqueur est de préparation relativement récente, il est indispensable de déterminer son titre à chaque fois.

Préparation de la solution acide d'indigo. — 10 grammes de carmin d'indigo sec sont additionnés de 200 centimètres cubes d'acide sulfurique, et ce volume est étendu à 1 litre avec de l'eau. 10 centimètres cubes de cette solution doivent être décolorés par environ 1cc,5 de solution de permanganate. Si cette solution était décolorée par moins de 1cc,5 de permanganate de potasse il faudrait y ajouter un peu d'indigo, et dans le cas contraire on l'étendrait d'eau contenant 20 pour 100 de son volume d'acide sulfurique. Si l'on n'avait pas à sa disposition du carmin d'indigo sec, on déterminerait par tâtonnements quelle quantité de cet indigo il faut employer pour avoir une solution correspondant à ce titre ; mais c'est toujours avec de l'eau contenant 20 pour 100 de son volume d'acide sulfurique qu'il faut dissoudre et étendre la liqueur. Ainsi préparée, cette solution d'indigo se conserve inaltérée pendant longtemps.

Preparation de la solution titrée de tannin. — Du tannin à l'éther est purifié par la dissolution dans l'alcool absolu, et après le départ de l'alcool, lavé à l'éther anhydre.

On dessèche a la température de 100° et on pèse $0^{gr},5$ de ce tannin qu'on dissout dans un peu d'eau bouillante, et complète le volume à 100 centimètres cubes après le refroidissement. Cette solution de tannin ne se conserve que très peu de temps et il est prudent de la renouveler chaque fois qu'on veut titrer la solution de permanganate.

§ 7. — DOSAGE DU TANNIN DANS LES JUS VÉGÉTAUX EN GÉNÉRAL.

Tout ce qui a été dit précédemment se rapporte aux substances tannantes proprement dites, c'est-à-dire à celles dans lesquelles la proportion de tannin est relativement considérable. Mais il existe une foule d'autres cas où le tannin existe en très petites proportions seulement; c'est pour ainsi dire le cas de tous les sucs végétaux, dans lesquels il entre une proportion de tannin plus ou moins forte. Toutes les parties du végétal renferment une certaine quantité de ce principe, qu'il est souvent utile de doser, parce que le tannin qui s'y trouve joue un rôle important dans la conservation et la saveur des produits tirés des végétaux. Tel est le cas, par exemple, du vin et du cidre.

Nous allons d'abord envisager le cas d'un fruit, la pomme à cidre. Le tannin qui existe dans ces fruits est à l'état de dissolution dans les jus qu'on en retire. On se contentera donc de râper la pomme au moyen d'une râpe à main bien étamée; on exprimera la pulpe en évitant le contact du fer ou du zinc, qui pourraient former une combinaison avec le tannin.

50 centimètres cubes sont étendus à 200 et cette solution est filtrée. Du liquide clair on prend 50 centimètres cubes sur lesquels on opère le dosage par le permanganate de potasse d'une manière analogue à celle qui est décrite plus haut. C'est-à-dire ces 50 centimètres cubes sont placés dans un vase de 1 litre avec 500 centimètres cubes d'eau et 10 centimètres de solution d'indigo; on fait le titrage de la même manière et la correction relative à l'indigo. Cependant le chiffre trouvé est trop fort, parce que dans le jus de fruits il y a ordinairement une notable proportion de corps pectiques qui influent sur le permanganate d'une manière analogue au tannin. Pour éliminer l'erreur due à la présence de ces corps on prend une portion du liquide étendu à 200. On y introduit 4 ou 5 grammes de noir animal exempt de sels calcaires, c'est-à-dire qui a été préalablement lavé à l'acide et puis à l'eau et séché. On agite et on laisse en contact pendant quelques heures. Ce noir animal est destiné à absorber tout le tannin. Pour être sûr que l'absorption a été complète, on place une goutte du liquide sur une autre goutte d'un mélange d'acétate de soude et de perchlorure de fer; aussi longtemps qu'il reste du tannin dans la liqueur ce mélange noircit. Il faut prolonger le contact ou même ajouter du noir animal jusqu'au moment où la réaction du tannin cesse de se reproduire. On filtre alors; on prélève 50 centimètres cubes du liquide filtré et on procède de nouveau à un dosage dans les mêmes conditions. La quantité de permanganate employée en plus de ce qui est nécessaire à la décoloration de l'indigo représente l'erreur attribuable aux corps pectiques. Il faut retrancher de la quantité de permangate trouvée dans le premier dosage, celle qui a été obtenue dans le deuxième, et cette différence représente le permanganate correspondant au tannin.

Exemple de calcul :

50^{cc} de jus de pommes étendu au $^1/_4$ = permanganate	$4^{cc},5$
10^{cc} d'indigo.	$1,3$
Permanganate correspondant au tannin et aux corps pectiques.	$3,2$
50^{cc} de jus de pommes étendu au $^1/_4$ décoloré par le noir = permanganate.	$2,3$
10^{cc} indigo.	$1,3$
Permanganate correspondant aux corps pectiques	$1,0$
Permanganate correspondant au tannin 3,2 — 1,0 = 2,2	

Titre de la liqueur :

$0^{gr},1$ de tannin ont décoloré = permanganate.	$16^{cc},6$
10^{cc} d'indigo.	$1,3$
Permanganate correspondant à $0^{gr},1$ de tannin.	$15^{cc},3$

$$x = \frac{2,2 \times 0,1}{15,3} = 0,014 \text{ de tannin}$$

dans les 50^{cc} de solution au quart.

En rapportant cette quantité à 1 litre de jus de pommes on obtient $1^{gr},12$ de tannin.

Il ne faut pas regarder cette méthode comme très précise, elle ne peut que donner une appréciation, elle est d'autant moins exacte que les jus sur lesquels on opère sont plus colorés. Nous ne conseillerons pas de l'employer pour les boissons fermentées contenant de l'alcool, à cause de l'action réductrice de ce dernier corps sur le permanganate. Si l'on voulait appliquer aux boissons fermentées ce procédé du dosage, il faudrait au préalable enlever par l'évaporation tout l'alcool qui y existe.

§ 8. — ABSORPTION DU TANNIN PAR LA PEAU RÂPÉE.

Le procédé qui consiste à absorber le tannin par la peau et que nous avons décrit plus haut ne s'applique pas dans les cas où la proportion du tannin est très faible ; il faut la réserver pour les matières tannantes proprement dites, où la proportion de tannin est toujours relativement considérable. Mais on peut employer un procédé également basé sur l'emploi de la peau, en suivant un mode opératoire tout à fait différent.

Il est basé sur l'augmentation de poids qu'éprouve la peau par suite de l'absorption du tannin. On se procure de la peau de bœuf épilée et bien lavée à l'eau. On la sèche et on la divise soit à l'aide d'une râpe, soit, ce qui est mieux encore, à l'aide d'un rasoir, en la coupant en lanières aussi minces que possible. Cette peau ainsi divisée et séchée est conservée dans un flacon bouché.

Supposons le cas d'un jus végétal comme le moût de pommes. On prendra de ce

moût naturel, parfaitement filtré, 100 centimètres cubes. On y introduira 5 grammes de rognures de peau pesés très exactement dans un petit flacon bouché à l'émeri. On laissera le contact de la peau avec le liquide se prolonger pendant plusieurs jours dans un endroit frais, pour empêcher toute fermentation, et on agitera fréquemment pour mettre la peau en suspension. Au bout de ce temps on recueillera la peau sur un entonnoir portant un petit tampon d'amiante préalablement pesé; on lavera à plusieurs reprises avec l'eau pure en laissant chaque fois la peau immergée dans l'eau. On enlève ainsi les diverses substances qui avaient pénétré la peau par endosme, telles que les sucres, les acides végétaux, etc. Le lavage étant terminé, on détache la matière de l'entonnoir pendant qu'elle est encore humide et on l'introduit avec l'amiante dans le flacon à pesée préalablement employé. On dessèche à 100°, jusqu'à ce que le poids ne varie plus, et on pèse. L'augmentation de poids correspond au tannin contenu dans 100 centimètres cubes du jus sur lequel on a opéré, à la condition que la peau ait été au préalable et avant la première pesée desséchée à 100°.

On peut donner à ce procédé une plus grande exactitude en faisant une correction relative à la peau. On procède comme il a été dit, mais d'un autre côté on a pris dans les mêmes conditions 5 autres grammes de la même peau; on les a immergés dans 100 centimètres cubes d'eau, au lieu de 100 centimètres cubes de jus. On a laissé séjourner le même temps et lavé ensuite dans les mêmes conditions, sur un entonnoir garni d'une quantité d'amiante d'un poids égal à celui du premier essai. Cette peau est également introduite dans un flacon à pesée et séchée à 100°. L'excédent de poids de la peau qui a séjourné dans le liquide contenant le tannin sur le poids de la peau qui a séjourné dans l'eau donne, avec une assez grande précision, la proportion du tannin dans 100 centimètres cubes du moût de pommes.

§ 9. — DOSAGE DES MATIÈRES TANNIQUES OU ASTRINGENTES DANS LES VINS (PROCÉDÉ DE M. AIMÉ GIRARD).

Le dosage des matières astringentes contenues dans les vins est, et avec juste raison, considéré comme une des opérations les plus délicates que comprenne l'analyse des produits agricoles. Ces matières sont diverses, et parmi elles on voit figurer d'abord un composé tannique souvent désigné sous le nom d'*œnotannin*, ensuite plusieurs matières colorantes, dont quelques-unes, très probablement, ont avec l'œnotannin des relations intimes de constitution.

Pour en déterminer la proportion, nombre de procédés ont été imaginés, qui tantôt visent simplement le dosage en bloc de l'œnotannin et des matières colorantes, tantôt prétendent opérer le départ de l'un et des autres.

Quelques-uns de ces procédés, entre des mains exercées, appliqués à des vins ordinaires, peuvent donner une certaine approximation, mais tous deviennent incertains, lorsque la quantité de matières astringentes à doser est faible. Le procédé dont il s'agit ici, précis et simple à la fois, permet de peser directement les produits à doser, et offre les garanties nécessaires pour l'estimation en bloc de l'œnotannin et des matières colorantes contenues dans les vins, c'est-à-dire des substances qui,

en bloc également, concourent à donner à cette boisson un caractère et un goût spécifiques.

C'est dans la combinaison de ces substances avec les tissus animaux que réside le principe de ce procédé. Depuis longtemps, pour le dosage des matières tannantes, l'emploi de la peau avait été proposé ; mais dans ce cas il ne donne pas une approximation suffisante.

En substituant à la peau un tissu animal pur et que l'on peut même considérer comme une espèce chimique définie, on arrive à un meilleur résultat ; ce tissu est trouvé dans les boyaux de mouton dont sont faites les cordes harmoniques. Les produits qu'il convient de prendre ne sont pas en l'état d'achèvement où le commerce les offre aux musiciens, mais en cours même de fabrication et avant cet achèvement.

Le procédé suivant lequel les boyaux sont préparés suffit à garantir la pureté de la matière, pureté que l'examen microscopique et chimique permet d'ailleurs de vérifier. Soigneusement lavés, débarrassés mécaniquement, par le grattage, des tissus étrangers et surtout des tissus adipeux, soumis ensuite à l'action des alcalis, blanchis au permanganate de potasse et à l'acide sulfureux, les boyaux sont ensuite tordus sur un métier et transformés ainsi en cordes, qu'on blanchit une fois encore à l'acide sulfureux gazeux et qu'on parfait enfin en les polissant en présence d'une petite quantité d'huile.

C'est avant cette dernière opération, avant le polissage à l'huile, que les cordes doivent être employées à l'analyse des vins ; celles qui donnent les meilleurs résultats sont les cordes blanches de qualité supérieure, connues sous le nom de *ré de violon*. Faciles à manier, d'une pureté remarquable, les cordes de cette sorte absorbent avec facilité, et en se colorant fortement, les divers principes astringents que le vin contient, tandis que dans le liquide décoloré, privé d'œnotannin, restent inaltérés tous les autres éléments : alcool, glycérine, acide succinique, crème de tartre, gomme, etc.

Mais il est utile de leur enlever au préalable, par un traitement à la benzine, les petites quantités de matières grasses qu'elles pourraient retenir. La benzine employée devra être volatile sans résidu ; on la laisse séjourner sur les cordes sèches et défaites à la main. Après avoir décanté la benzine surnageante, on presse les boyaux entre les doubles de papier à filtrer et on les sèche ensuite à l'étuve jusqu'à ce que toute odeur de benzine ait disparu.

La marche à suivre pour exécuter, d'après ce principe, le dosage simultané de l'œnotannin et des matières colorantes est la suivante : on opère sur 100 centimètres cubes de vin, en prenant la précaution, si ce vin est très chargé, de l'étendre d'eau. Quatre ou cinq cordes sont réunies, et du faisceau l'on détache environ 1 gramme de matière pour y doser l'eau. D'autre part on pèse une quantité de ces mêmes cordes, qui doit varier de 3 grammes pour les vins faibles à 5 grammes pour les vins très chargés. La quantité ainsi pesée est mise à tremper dans l'eau pendant quatre ou cinq heures ; là, les cordes se gonflent et deviennent faciles à détordre à la main. Ainsi détordus, les cinq boyaux dont chaque corde de *ré* est faite sont immergés dans le vin à analyser. A leur contact, ce vin se modifie rapidement ; au bout de vingt-quatre heures en général, de quarante-huit heures au plus, toute coloration a disparu du liquide, et l'addition du perchlorure de fer n'y produit plus aucune réaction.

Lavés à deux ou trois reprises à l'eau distillée, les fragments de cordes tannés et teints sont alors desséchés d'abord à 35-40 degrés dans un vase plat, puis, quand ils ont perdu toute propriété adhésive, et parce que la matière est très hygrométrique, logés dans un flacon facile à fermer à l'émeri, où leur dessiccation s'achève à une température qui ne doit pas dépasser 100°-102°.

La dessiccation achevée, la comparaison entre les poids, d'une part, de la corde (ramenée par le calcul à l'état sec) que l'on a mise en œuvre, d'une autre, de cette même corde tannée, colorée et séchée, suffit à donner la proportion d'œnotannin et de matières colorantes contenues dans le vin.

Des expériences répétées sur un grand nombre de vins ont permis de reconnaître à ce procédé une remarquable simplicité d'exécution, en même temps qu'une précision supérieure à celle des procédés proposés jusqu'ici pour atteindre le même but.

HUITIÈME PARTIE

RECHERCHES SPÉCIALES DE PRODUITS VÉGÉTAUX

CHAPITRE PREMIER

ÉLÉMENTS DES TISSUS VÉGÉTAUX

§ I. — DOSAGE DE LA CELLULOSE.

Préparation de la liqueur de Schweitzer. — La liqueur de Schweitzer peut être préparée de deux manières différentes. L'une consiste à traiter le cuivre au contact de l'air par de l'ammoniaque concentrée, l'oxygène est absorbé et le cuivre se dissout à l'état de combinaison oxygénée complexe, en formant une liqueur d'un bleu intense. Pour que la liqueur soit active, c'est-à-dire qu'elle dissolve une quantité notable de cellulose, il faut qu'elle soit suffisamment concentrée ; il faut donc faire agir l'ammoniaque sur le cuivre pendant un temps assez long, et d'un autre côté remplacer dans la liqueur l'ammoniaque qui s'évapore. Le procédé le plus commode consiste à laisser tomber goutte à goutte d'un vase de Mariotte de l'ammoniaque concentrée sur de la tournure de cuivre placée dans une grande allonge, dans laquelle l'air circule librement et dans laquelle la tournure de cuivre n'est pas tassée. Lorsque la liqueur est écoulée complètement, on la remet dans le flacon de Mariotte et on la fait écouler de la même manière et cela un grand nombre de fois; mais comme dans cette opération, l'ammoniaque s'affaiblit constamment, on a soin de temps en temps d'y faire passer de l'ammoniaque gazeuse, pour la maintenir presque saturée. En préparant ainsi 4 ou 5 litres de réactif à la fois, on peut s'arranger de manière à ce que le flacon se vide trois ou quatre fois par jour, et tous les deux jours on sature le liquide par l'ammoniaque gazeuse. Au bout de 5 à 6 jours, le réactif est très concentré et agit avec énergie sur la cellulose. Le liquide doit être conservé dans un flacon bien bouché et à l'abri de la lumière.

On peut encore employer un autre procédé, dû à M. Péligot, qui a l'avantage d'être plus rapide, et qui consiste à ajouter à une solution de sulfate de cuivre assez d'ammoniaque pour que le précipité formé d'abord soit entièrement redissous; puis de la potasse jusqu'à cessation de précipité. Le produit ainsi obtenu est lavé et peut être conservé à l'état humide.

Pour préparer avec ce corps la liqueur de Schweitzer, on le dissout dans la plus petite quantité possible d'ammoniaque; on obtient une liqueur bleue, dont les propriétés sont sensiblement identiques avec celles de la liqueur précédente.

Mode d'emploi de la liqueur de Schweitzer. — Ce réactif a la propriété de dissoudre le tissu végétal qu'on a désigné sous le nom général de cellulose, et de le laisser se précipiter, lorsqu'on vient à saturer par un acide; mais cette dissolution ne se fait bien et d'une manière complète que lorsqu'on emploie des précautions spéciales, dont les principales consistent à faire agir le réactif sur une matière extrêmement divisée, contenue dans un mortier sur lequel on place une cloche pour éviter l'évaporation de l'ammoniaque. De temps en temps on broie la matière pour renouveler les surfaces, on laisse ainsi digérer pendant plus de 12 heures avec une quantité de réactif qui doit être au moins égale à 30 ou 40 fois la cellulose à doser.

Une précaution préliminaire extrêmement importante consiste à débarrasser, autant que possible, la matière végétale sur laquelle on opère des substances que peuvent enlever les réactifs qui sont sans action sur la cellulose. Ainsi il faut commencer par épuiser par l'éther pour enlever les matières grasses et résineuses, puis par l'alcool, et par l'eau froide légèrement aiguisée d'acide chlorhydrique. On chauffe après cela avec une solution de potasse à 5 pour 100 pendant au moins une demi-heure et on lave de nouveau à l'eau. Après ce dernier traitement, on lave à l'eau, on dessèche et on soumet à l'action du réactif cuivrique. Si les précautions qui précèdent n'avaient pas été prises, l'action de ce réactif resterait incomplète et serait dans tous les cas très longue, la cellulose étant protégée contre l'action de la liqueur de Schweitzer par diverses substances grasses ou résineuses, pectiques, etc., que le traitement précité enlève.

La dissolution de la cellulose étant opérée, on verse la matière sur un entonnoir garni d'amiante et qu'on a soin de recouvrir d'une plaque de verre. La filtration est ordinairement très lente; pour l'activer, on peut adapter à l'entonnoir un long tube rempli d'eau et destiné à produire une aspiration.

Lorsque la première partie du liquide est passée, on lave le mortier avec quelques centimètres cubes de réactif qu'on rajoute dans l'entonnoir; ce qui reste dans celui-ci est également lavé avec le même réactif.

Toutes les liqueurs étant recueillies et exemptes de toute matière en suspension, il faut précipiter la cellulose par un acide. Mais là encore il faut des précautions spéciales; car l'excès d'acide ajouté redissoudrait partiellement la cellulose précipitée. Pour éviter cet inconvénient, il convient d'ajouter un acide faible tel que l'acide acétique et de ne mettre que la quantité absolument nécessaire pour saturer l'ammoniaque. On cesse de verser l'acide acétique, dès que la liqueur, qui était d'un beau bleu foncé, devient d'un bleu verdâtre. On s'assure alors, au moyen d'un papier de tournesol, que la réaction des liquides est nettement acide. La cellulose se précipite

ordinairement sous forme de flocons très volumineux. Pour laver ceux-ci, on étend avec de l'eau, on délaye bien toute la masse et on la laisse déposer du jour au lendemain. On décante alors la partie surnageante, claire, et on rajoute de nouveau de l'eau qu'on décante également lorsque la matière s'est complètement déposée. On peut alors recueillir la cellulose sur un filtre en papier Berzelius, auquel sert de tare un autre filtre de poids égal. On place les deux filtres l'un dans l'autre de manière à ce que celui qui doit recevoir la matière soit à l'intérieur; on lave avec de l'eau chaude et lorsqu'il n'y a plus de cuivre dans les eaux de lavage; on porte à l'étuve et on dessèche à 100°. Les filtres sont séparés et introduits tout chauds encore dans deux étuis légers dont l'un sert de tare à l'autre. — L'augmentation de poids correspond à la cellulose. Mais il y a une correction à y faire ; cette cellulose, en effet, retient énergiquement de l'oxyde de cuivre, dont il faut défalquer le poids de celui de la cellulose. On incinère le filtre contenant cette dernière et on pèse le résidu minéral dont on retranche le poids des cendres que laisse le papier lui-même. La différence représentant l'oxyde de cuivre est retranchée du poids de la cellulose.

Remarque. — Lorsque la substance dans laquelle on veut doser la cellulose contient de l'amidon, comme c'est fréquemment le cas et en particulier pour les graines, il faut enlever l'amidon, dont la présence rendrait l'opération moins nette; dans ce but, on effectue un traitement à la diastase, après avoir épuisé par l'éther, en se plaçant d'ailleurs dans les conditions qui sont indiquées à l'occasion du dosage de l'amidon dans les graines.

On ne trouve pas dans les plantes d'autres substances pouvant être confondues avec la cellulose par leur solubilité dans la liqueur de Schweitzer, si l'on a au préalable opéré les traitements que nous avons indiqués. Mais, dans le règne animal, il existe des substances azotées que dissout le réactif et qui, dans les recherches spéciales, pourraient être prises pour de la cellulose végétale. Telles sont, par exemple, la soie, la *dermatine*, cette dernière constituant une espèce chimique définie très répandue dans les tissus des animaux ; mais cette substance a une propriété qui la distingue très nettement de la cellulose; elle est soluble dans un réactif dans lequel le zinc remplace le cuivre et qui est préparé absolument comme la liqueur de Schweitzer, avec la seule différence que ce sont des copeaux de zinc qui remplacent des copeaux de cuivre. Cette liqueur zinco-ammoniacale dissout les matières azotées telles que la dermatine; elle n'a aucune action sur la cellulose et permet ainsi d'intervenir utilement dans des recherches spéciales d'analyse immédiate.

§ 2. — PECTINE.

Les corps pectiques se trouvent en abondance dans les végétaux; peu de parties des plantes en sont complètement exemptes. Ces matières sont intéressantes à étudier, non seulement parce qu'elles entrent dans la constitution des cellules végétales, mais encore parce qu'elles jouent un rôle important dans l'alimentation, étant facilement et complètement digestibles.

Les corps appelés pectiques se distinguent en général par l'état gélatineux qu'ils

affectent lorsqu'on les met en liberté; ils sont tous très altérables, surtout sous l'action des alcalis et sous celle de ferments solubles qui, suivant M. Fremy, les *accompagnent généralement*. Il faut donc certaines précautions pour les extraire et pour les doser. C'est ordinairement sous la forme de pectate de chaux, de pectose ou de pectine qu'on rencontre ces corps dans les végétaux. Nous allons nous occuper de reconnaître qualitativement chacun de ces corps et d'en effectuer le dosage.

Nous emploierons les méthodes indiquées par M. Schlœsing, avec quelques modifications de détail peu importantes.

La pectine se rencontre le plus souvent dans les fruits dont la maturité est très avancée; elle donne aux jus de ces fruits leur viscosité. Cette pectine est produite aux dépens de la pectose, substance insoluble dans l'eau, sous l'action des acides étendus et chauds.

Pour rechercher la pectine dans un fruit, par exemple, on râpe en additionnant d'un peu d'eau et on exprime. La pectine se trouvera dans le liquide. En ajoutant à ce liquide préalablement filtré trois ou quatre fois son volume d'alcool fort, la pectine se précipite sous la forme de longs filaments blancs. On peut la recueillir, la sécher et la peser, si l'on est sûr qu'elle n'est point souillée de gommes. Mais il vaut mieux, surtout pour se mettre à l'abri de l'erreur attribuable aux gommes, transformer la pectine en acide pectique. Dans ce but, on dissoudra dans l'eau chaude la pectine obtenue par la précipitation de l'alcool; on ajoutera à ce liquide 2 pour 100 de carbonate de soude et on chauffera au bain-marie vers 50°, pendant une ou deux heures. Au bout de ce temps, toute la pectine est transformée en pectate de soude. On décompose ce pectate par un léger excès d'acide chlorhydrique et on ajoute à la liqueur le double de son volume d'alcool concentré. L'acide pectique se dépose sous la forme gélatineuse. On le recueille sur un petit linge très fin; on exprime doucement de manière à ne pas le faire sortir à travers les mailles de la toile. On le lave avec un peu d'alcool, on le dessèche à 100° et on le pèse. Il est bon après cette pesée, qui doit se faire dans un petit flacon bouché, d'incinérer l'acide pectique et de retrancher le poids des cendres du poids primitivement trouvé.

On a ainsi déterminé la pectine en la ramenant à l'état d'acide pectique.

Il arrive quelquefois, surtout lorsque les jus végétaux sont très acides, qu'un peu d'acide pectique se dissolve en même temps que la pectine, dont le dosage serait ainsi faussé. Pour éviter cet inconvénient, on peut ajouter une petite quantité d'un sel calcaire neutre comme le chlorure de calcium, qui précipitera l'acide pectique sans toucher à la pectine. L'opération se continuera du reste de la même manière que précédemment.

§ 3. — PECTOSE.

La pectose est très abondante dans les tissus végétaux; elle est insoluble dans l'eau, mais elle a la propriété de se transformer sous l'action des acides étendus et chauds en pectine et sous l'action des alcalis étendus et chauds en acide pectique. C'est cette dernière réaction que nous employons pour la reconnaître et la doser.

Un lavage à l'eau froide permet de la débarrasser de la pectine; mais elle peut être mélangée de pectate de chaux dont il faut la débarrasser au préalable pour pouvoir reconnaître sa nature et opérer son dosage.

Pour enlever ce pectate de chaux, il faut d'abord employer l'acide chlorhydrique qui éliminera la chaux et mettra l'acide pectique en liberté. Après un lavage à l'eau, on enlève à son tour l'acide pectique en lavant par une solution tiède d'oxalate d'ammoniaque contenant environ 4 pour 100 de ce sel, en laissant le contact se prolonger pendant quelques heures. L'acide pectique étant ainsi éliminé, on transformera la pectose en acide pectique à l'aide du carbonate de soude et dans une solution alcoolique.

Prenons, par exemple, le cas de la carotte. 50 grammes de carottes sont réduits en pulpe très divisée et lavés avec de l'eau froide pendant assez longtemps, jusqu'à élimination complète des matières solubles, puis exprimés; dans le cas actuel il n'y a pas de pectate de chaux, ce qui dispense de l'élimination de l'acide pectique. La pulpe parfaitement exprimée est placée dans un ballon avec 2 grammes de carbonate de soude cristallisé dissous dans 3 ou 4 centimètres cubes d'eau, puis additionnée d'environ 150 centimètres cubes d'alcool à 85° centésimaux.

On chauffe au bain-marie de manière à faire bouillir l'alcool; le ballon portera un bouchon muni d'un long tube qui condensera l'alcool et le fera retomber dans le ballon. Au bout d'une à deux heures, la transformation de la pectose en pectate est complète, mais ce pectate est resté à l'état insoluble. On décante sur un entonnoir garni d'un petit tampon de coton, dans lequel on fait tomber toute la matière en lavant avec un peu d'alcool. L'acide pectique est mis en liberté par 2 ou 3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique mélangé à 10 centimètres cubes d'alcool. On laisse la matière s'imprégner pendant quelque temps de cette solution acide; puis on lave sur l'entonnoir même, d'abord avec de l'alcool légèrement acidulé par de l'acide chlorhydrique et ensuite avec de l'alcool seul, jusqu'à ce que ce dernier passe complètement neutre. L'acide pectique qui est insoluble dans l'alcool se trouve à l'état de liberté dans l'entonnoir, mélangé de corps cellulosiques et autres. Pour le séparer on introduit la matière, dont l'alcool a été préalablement enlevé par l'évaporation à l'air, avec 50 centimètres cubes d'une solution à 5 pour 100 d'oxalate d'ammoniaque. On chauffe au bain-marie à 35° pendant quelques heures, en agitant fréquemment, puis on filtre sur un petit filtre en papier et on lave à plusieurs reprises avec de petites quantités d'eau tiède contenant environ 1 pour 100 d'oxalate d'ammoniaque. Tout l'acide pectique se trouve en dissolution. On acidule la liqueur avec de l'acide chlorhydrique et on y ajoute 2 fois son volume d'alcool. L'acide pectique se précipite sous la forme de masse gélatineuse. On recueille sur un petit linge très fin et on exprime doucement entre du papier buvard. L'acide pectique se détache très facilement du linge; on le recueille dans une capsule et le sèche à 110° et on le pèse.

Il faut avoir grand soin, dans cette opération, de ne pas introduire trop d'oxalate d'ammoniaque, car celui-ci pourrait être partiellement précipité par l'alcool et se retrouver avec l'acide oxalique. L'addition d'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique évite complètement cet inconvénient.

§ 4. — ACIDE PECTIQUE.

Cet acide est très abondant; mais il est à peu près toujours combiné à la chaux, formant un pectate insoluble. On ne peut opérer sa dissolution qu'en le mettant en liberté. Prenons comme exemple le dosage de l'acide pectique dans le son de fèves, c'est-à-dire dans le testa qu'on enlève lorsque l'on fait les farines de légumineuses. Ce produit est très riche en acide pectique; il en contient jusqu'à 12 pour 100, à l'état de combinaison calcaire.

Après avoir divisé mécaniquement, et aussi finement que possible, à l'aide d'un moulin à noix, par exemple, la matière préalablement séchée, on en pèse 5 grammes; on les place dans un petit entonnoir garni d'un tampon de coton et on les imprègne d'alcool contenant 10 pour 100 de son volume d'acide chlorhydrique. On laisse en contact pendant quelques heures, de manière à ce que le liquide ait pu pénétrer toute la masse et dissoudre la chaux; puis on lave à plusieurs reprises par de l'alcool légèrement acidulé et, après l'élimination complète de la chaux, par de l'alcool pur. Lorsque les liquides de lavage ne sont plus acides, on arrête et on fait sécher dans une étuve dont la température ne dépasse pas 50°. L'acide pectique se trouve en liberté dans la masse séchée qu'on traite par l'oxalate d'ammoniaque, comme on l'a expliqué en parlant de la pectose. Cette solution précipitée par l'acide et l'alcool donne l'acide pectique contenu dans les 5 grammes de matière analysée.

§ 5. — DOSAGE DES CORPS PECTIQUES EN BLOC.

Il est généralement inutile de doser isolément les diverses formes sous lesquelles se présentent les corps pectiques; on peut se contenter de les réunir dans un même dosage, après les avoir transformés en leur combinaison la plus stable et la mieux définie, l'acide pectique.

Soit le cas d'un fruit comme la poire par exemple. On commencera à couper le fruit en tranches très minces et on pèsera 50 grammes, qu'on introduira immédiatement dans un litre d'alcool très fort (96 à 98° centésimaux) et on les y laissera séjourner pendant deux ou trois jours. On opère ainsi une dessiccation à peu près complète de la matière et on n'a pas à craindre une dissolution ou une altération des corps pectiques. On enlève l'alcool; on met à sécher, à une température ne dépassant pas 50 à 60°, les tranches imprégnées d'alcool et on les réduit en poudre fine. Cette poudre est introduite dans un ballon avec 150 centimètres cubes d'alcool à 85° et 1 gramme de carbonate de soude dissous dans 3 ou 4 centimètres cubes d'eau; on chauffe au bain-marie à une température voisine de l'ébullition de l'alcool; tous les corps pectiques sont alors transformés en acide pectique. On continue le dosage comme on l'a fait pour déterminer la pectose dans les carottes.

6. — SÉPARATION DES TROIS FORMES SOUS LESQUELLES ON RENCONTRE ORDINAIREMENT LES CORPS PECTIQUES.

On peut chercher à séparer, dans un même produit, la pectine, la pectose et l'acide pectique. La pectine est éliminée par des lavages à l'eau froide; on la dose alors dans la solution, après l'avoir, par un alcali, transformée en acide pectique. Le mélange de pectose et d'acide pectique, ou plutôt de pectate de chaux, est traité par l'alcool chargé d'acide chlorhydrique, qui met l'acide pectique en liberté. Après avoir éliminé le chlorure de calcium et l'acide chlorhydrique en excès par des lavages à l'alcool, on soumet le mélange à l'action d'une solution tiède d'oxalate d'ammoniaque qui dissout l'acide pectique. Dans cette solution, on précipite ce dernier par l'acide chlorhydrique et l'alcool. Enfin le résidu qui ne contient plus que la pectose est traité par du carbonate de soude, en présence de l'alcool, comme on l'a expliqué au dosage de la pectose. On transforme également en acide pectique qu'on pèse à cet état.

§ 7. — GOMMES.

Nous désignerons sous le nom de *gommes* des substances incristallisables, solubles dans l'eau, à laquelle elles communiquent une certaine viscosité, insolubles dans l'alcool, donnant de l'acide mucique lorsqu'on les traite par l'acide azotique bouillant et susceptibles de se transformer en glucose, lorsqu'on les traite par les acides minéraux étendus et chauds; précipitables par le sous-acétate de plomb.

Les gommes sont très répandues dans le règne végétal, mais elles ne s'y trouvent pas généralement à l'état isolé; le plus souvent on les rencontre unies à de la chaux; elles paraissent alors jouer le rôle d'un acide extrêmement faible.

Les gommes sont de nature très variée, mais toutes ont des réactions communes dont nous avons parlé plus haut; elles ont ordinairement une action sur la lumière polarisée. Il est en général peu important, au point de vue des recherches ayant trait à la physiologie végétale, de différencier les gommes entre elles; il suffit de déterminer si c'est bien à une gomme qu'on a affaire, et quelle en est la proportion. Les gommes en général, lorsqu'elles sont séparées des matières minérales qui y sont intimement mélangées, ont pour formule $C^{12}H^{10}O^{10}$ et quelquefois aussi $C^{12}H^{11}O^{11}$, c'est-à-dire qu'elles sont tantôt isomériques de l'amidon et tantôt de la dextrine. Elles sont sans action sur les liqueurs cuivriques; cependant, lorsqu'on les chauffe pendant quelques heures avec de l'acide sulfurique étendu à 1 pour 100, elles donnent naissance à des glucoses, capables de réduire la liqueur de Fehling.

Plusieurs moyens peuvent être employés pour isoler les gommes; celles qui généralement réussissent le mieux sont la précipitation par le sous-acétate de plomb et la précipitation par l'alcool.

Le premier s'emploie de la manière suivante : le jus végétal, obtenu par expression ou par infusion, est préalablement porté à l'ébullition pour coaguler les matières albuminoïdes, puis il est additionné de sous-acétate de plomb, aussi longtemps

qu'il se forme un précipité. La gomme est précipitée tout entière, en même temps que quelques corps pectiques. Le précipité est lavé et exprimé, et ensuite mis en suspension dans de l'eau et décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré. On filtre, on concentre à un petit volume et l'on additionne le liquide de deux fois son volume d'alcool concentré.

La gomme se précipite, mais elle est loin d'être pure; il faut la redissoudre dans l'eau, la reprécipiter à nouveau et la laver avec de l'alcool faible; on l'obtient ainsi parfaitement blanche et séparée des sucres, qui sont restés dissous dans le liquide alcoolique.

Au lieu de précipiter par le sous-acétate de plomb, on peut ajouter directement de l'alcool, dans le liquide végétal préalablement bouilli, filtré et concentré à un petit volume. Là encore il faut plusieurs redissolutions dans l'eau et reprécipitations par l'alcool, pour obtenir la gomme à un certain degré de pureté. Mais si, dans ce mélange, il se trouve de la dextrine ou plutôt des amidons solubles, ils auront accompagné la gomme; il en sera de même de la pectine, si celle-ci existe dans le liquide. La séparation de la gomme et de la dextrine est à peu près impossible à pratiquer; mais celle de la pectine est au contraire très facile. Il suffit en effet de chauffer le liquide vers 80° avec une petite quantité de chaux pour que toute la pectine soit éliminée à l'état de pectate de chaux insoluble; mais de la chaux est restée dissoute dans les produits gommeux, il faut la précipiter à l'aide d'une solution d'acide oxalique mis en très faible excès. Le liquide clair est alors précipité par l'alcool.

Ainsi que nous venons de le dire, il est impossible de séparer la gomme des formes solubles de l'amidon; il nous faut donc envisager deux cas : celui où la gomme se trouve sans mélange, et celui où elle est accompagnée d'analogues à la dextrine. Lorsqu'il n'existe pas de dextrine, ce dont on s'assure par l'absence d'une coloration bleue ou rouge foncé que donne le traitement par de l'eau iodée, la gomme se reconnaît à son insolubilité dans l'alcool, sa précipitation par les sels plombiques, la viscosité de ses solutions aqueuses, son action lévogyre sur la lumière polarisée, qui la distingue essentiellement de la dextrine dont le pouvoir rotatoire est fortement dextrogyre. Enfin traitée par l'acide azotique bouillant, elle donne naissance à de l'acide mucique.

Un autre caractère permet encore de la différencier des dérivés de l'amidon. Lorsqu'on l'additionne d'une certaine quantité de potasse caustique et qu'on ajoute ensuite quelques gouttes de solution de sulfate de cuivre, l'oxyde de cuivre reste en solution.

Mais une des réactions les plus sensibles qui permettent de constater la présence des gommes, consiste à additionner le liquide dans lequel on la recherche de quelques gouttes de persulfate de fer sensiblement neutre et préparé de telle sorte que la solution qu'on emploie contienne 1 gramme de fer métallique pour 10 centimètres cubes; on agite le mélange, qui se prend au bout de peu de temps en une masse gélatineuse très consistante.

Envisageons maintenant le cas d'un mélange avec de la dextrine. Nous ne pourrons plus avoir recours, pour affirmer la présence de la gomme, qu'à la production d'acide mucique et à la réaction indiquée plus haut des sels de cuivre en présence de la potasse.

Il convient d'abord de dire que généralement, dans les produits végétaux qui n'ont pas subi d'altération, on ne rencontre que rarement l'amidon sous une forme soluble. Ainsi, en exprimant le jus végétal à froid ou en opérant à froid la dissolution par l'eau et en filtrant immédiatement, on a toute la gomme en dissolution, tandis que l'amidon est resté sous la forme insoluble. On n'a plus alors à craindre la présence de dérivés de l'amidon avec la gomme.

Dosage. — Le dosage de la gomme ne peut s'effectuer qu'en faisant une préparation de cette matière par les procédés que nous avons indiqués plus haut ; on évitera les pertes autant que possible, et la gomme précipitée par l'alcool sera desséchée à 100° et pesée ; puis on procédera à son incinération et on défalquera de son poids celui des cendres qu'elle aura laissées. Ce procédé n'est qu'approximatif, mais un dosage plus rigoureux ne semble pas possible.

CHAPITRE II

DÉTERMINATION QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES MATIÈRES SUCRÉES

§ I. — DÉTERMINATION DES SUCRES EN GÉNÉRAL.

On peut se trouver en présence de matières sucrées, existant en mélange avec des substances analogues et dont les caractères ne sont pas nettement tranchés, ou même qui appartiennent à des espèces non connues : dans ce cas, c'est toute une série de recherches qu'il faut entreprendre, pour être fixé sur la nature de ces corps.

Étant donné que, par les traitements au sous-acétate de plomb et au noir animal, on a éliminé la plus grande partie des substances autres que les matières sucrées, on recherchera d'abord si la substance qu'on a en vue peut être obtenue à l'état cristallisé soit directement, soit après qu'on aura ajouté à la solution sirupeuse une certaine quantité d'alcool, ce qui dans bien des cas favorise la cristallisation, soit enfin qu'on l'ait précipité par l'acétate de plomb ammoniacal, d'où on l'a retiré par les moyens que nous allons décrire. Si l'on obtient ainsi des cristaux, on purifiera ceux-ci par expression d'abord, entre des doubles de papier buvard, et puis par une ou plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant.

Ce corps étant ainsi à un degré de pureté assez grand, on vérifiera d'abord, en en plaçant une certaine quantité sur une petite lame de platine, s'il donne à l'incinération un résidu minéral. Puis on recherchera s'il a une action sur la liqueur de Fehling, soit directe, soit après l'ébullition avec un acide minéral dilué, ce qui ferait soupçonner dans le premier cas l'existence d'un glucose, dans l'autre celle d'un saccharose.

Si aucune de ces réactions ne se produit, on aura à chercher si l'on n'a pas affaire à une substance du groupe de la mannite. Si alors les caractères principaux : point de fusion, action sur la lumière polarisée, caractères cristallographiques, ne cadrent pas avec ceux d'une substance connue, il faudra recourir à l'analyse organique, qui montrera à quel groupe appartient le corps.

On aura recours également à l'action de l'acide azotique pour chercher si le corps peut donner naissance à de l'acide mucique.

Enfin, on déterminera le degré de solubilité dans l'eau et l'alcool, les propriétés du corps nitré qu'on peut en obtenir, et celles des acides sulfoconjugués ou de leurs

sels, lorsqu'on les unit à de l'acide sulfurique. Cette dernière combinaison s'obtient le plus facilement en dissolvant la substance à froid dans l'acide sulfurique monohydraté, étendant la solution après quelque temps de contact et la saturant par le carbonate de baryte. L'acide sulfurique en excès se trouve éliminé à l'état de sulfate de baryte et l'acide sulfoconjugué reste en solution à l'état de sulfosel barytique. En évaporant avec précaution, on aura ce sel à l'état solide. Dans quelques cas, ses propriétés donnent des renseignements utiles.

1. Lorsque la partie du végétal sur laquelle on opère est susceptible de donner du jus par le râpage, le broyage et l'expression, il est préférable d'opérer sur ce jus lui-même. Mais il faut avoir soin d'ajouter à la pulpe, au moment du broyage ou du râpage, environ 5 pour 100 d'une solution de sous-acétate de plomb très concentrée (25° B.) *et de l'incorporer à la masse*. Cette addition a pour but d'arrêter l'action de ferments inversifs, qui se rencontrent fréquemment dans les plantes.

2. Lorsqu'on a à opérer sur des substances sèches, il convient de les réduire, soit par la mouture, soit par le concassage au mortier, en poudre fine. Cette poudre est placée dans une allonge, munie d'un tampon de coton, et épuisée à froid par de l'alcool à 85°; on s'arrange de manière à laisser chaque fois l'alcool séjourner pendant quelques heures sur la matière. La solution alcoolique, qui est chargée de sucre et qui n'a pas été trop étendue par les lavages, puisqu'il ne s'agit que d'essais qualitatifs et que, par suite, on ne cherche pas à extraire les dernières traces de sucre, est évaporée dans le vide au moyen d'un ballon relié à un réfrigérant et à une trompe. La température d'évaporation ne doit pas dépasser 25°. Lorsqu'on ne dispose pas d'un appareil à distiller dans le vide, on peut faire évaporer dans des assiettes, sans dépasser la température de 25° et en se plaçant sous une cheminée où l'air circule rapidement. Quoi qu'il en soit, on rapproche les liqueurs jusqu'au moment où la plus grande partie de l'alcool est chassée.

3. Dans certains cas on peut remplacer, pour les matières sèches ou peu juteuses, le traitement à l'alcool par un traitement à l'eau additionnée de 5 à 10 pour 100 de solution concentrée de sous-acétate de plomb, en broyant et délayant la matière dans un mortier avec la solution aqueuse employée en proportion telle que la dilution ne soit pas trop grande et que, par suite, on n'ait pas besoin de concentrer beaucoup de liquide.

§ 2. — TRAITEMENT PAR LE SOUS-ACÉTATE DE PLOMB ET L'HYDROGÈNE SULFURÉ.

Dans toutes les recherches des matières végétales concernant l'extraction des matières sucrées, il est utile et même indispensable d'avoir recours à l'intervention du sous-acétate de plomb.

On peut préparer le sous-acétate de plomb de différentes manières ; l'une consiste à traiter à l'ébullition l'acétate de plomb par la litharge, l'autre à décomposer l'acétate de plomb par la chaleur jusqu'à l'élimination d'une certaine quantité d'acide acétique.

Pour la première méthode, on fait bouillir 500 grammes d'acétate de plomb neutre avec 150 grammes de litharge finement pulvérisée et 1500 centimètres cubes

d'eau, en s'arrêtant au moment où la litharge a disparu. On filtre et on conserve dans des flacons bien bouchés.

L'autre procédé consiste à chauffer l'acétate neutre de plomb dans une capsule en porcelaine. On obtient d'abord une liquéfaction qui est due à la dissolution de l'acétate dans son eau de cristallisation. Avec une baguette de verre on fait tomber la mousse qui se forme abondamment au moment où cette masse liquéfiée, ayant perdu par la chaleur l'eau qui la maintenait liquide, se solidifie de nouveau. Cette solidification correspond à la formation de l'acétate de plomb anhydre. Cette première solidification atteinte, on continue à chauffer jusqu'à ce que la masse soit de nouveau devenue liquide; on obtient alors la fusion ignée de l'acétate anhydre, et en chauffant davantage on dégage de l'acide acétique et de l'acétone. Il est important de remuer constamment le mélange, et l'on arrête juste au moment où la masse liquide se prend en pâte épaisse. La réaction est terminée et l'acétate basique de plomb est formé. On le reprend par l'eau, on filtre pour séparer le carbonate et l'oxyde de plomb qui restent comme résidu.

Pour la séparation de produits végétaux il convient souvent de faire des précipitations fractionnées au moyen du sous-acétate de plomb; mais lorsqu'il s'agit des sucres proprement dits, alors surtout que la solution est suffisamment étendue, on peut prolonger l'addition du sous-acétate aussi longtemps qu'il se forme du précipité. On laisse déposer pendant plusieurs heures, parce que la précipitation de certains principes immédiats ne se fait qu'au bout de quelque temps; puis on filtre. Le liquide filtré est généralement clair; d'autres fois il est plus ou moins trouble; il n'y a pas lieu de s'inquiéter de ce trouble dans le cas où il n'est pas trop abondant, et on soumet le liquide à l'action de l'hydrogène sulfuré pour en éliminer les sels de plomb introduits en excès dans le liquide. Ces sels de plomb sont en général en quantité très notable, car la précipitation de l'oxyde de plomb à l'état plus ou moins basique a donné lieu à la formation de combinaisons neutres ou acides du plomb qui se retrouvent en solution dans le liquide.

La séparation de ce plomb constitue généralement une opération assez longue.

Lorsque le plomb n'existe qu'en très petite quantité dans le liquide filtré, on peut se contenter de faire passer le gaz hydrogène sulfuré bulle à bulle dans le liquide jusqu'au moment de la précipitation complète, qui est indiquée par la persistance de l'odeur de ce gaz dans le liquide après qu'on a arrêté le courant.

Mais le plus souvent ce sont de grandes masses de plomb qu'il faut éliminer, et il convient alors de recourir à un procédé qui est beaucoup plus rapide et qui permet en même temps l'utilisation complète de l'hydrogène sulfuré.

Voici comment on opère dans ce cas :

Soient V et V′ les générateurs de l'hydrogène sulfuré obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau sur du sulfure de fer artificiel contenu dans le flacon V′, et soient *v* et *v′* les flacons laveurs contenant de l'eau (fig. 77).

La liqueur dans laquelle on veut précipiter le plomb se trouve contenue dans un vase R qu'elle remplit à peu près à moitié. Ce vase est fermé par un bouchon à deux trous, portant deux tubes, l'un A, plongeant jusque près du niveau du liquide et destiné à amener le gaz, l'autre T, pouvant être fermé à l'aide d'un obturateur. On commence par mettre le tube A en communication avec les générateurs d'hydrogène sulfuré en laissant ouvert l'obturateur O. Lorsque l'air est chassé du vase R par

l'hydrogène sulfuré, on place l'obturateur O, et toute l'atmosphère de l'appareil est remplie de gaz hydrogène sulfuré. En secouant alors fortement le vase R, on y détermine une absorption rapide de l'hydrogène sulfuré, et cette absorption amène une production croissante de gaz, par suite de l'appel de l'acide chlorhydrique de V en V'. Si cet appel était trop énergique et faisait craindre un passage de l'acide dans les barboteurs v et v', il suffirait d'arrêter un moment l'agitation du vase R, en la reprenant aussitôt que l'on voit l'acide descendre dans le vase V'. Lorsque tout le plomb est précipité, l'absorption s'arrête. On a eu soin, pendant la marche de l'opé-

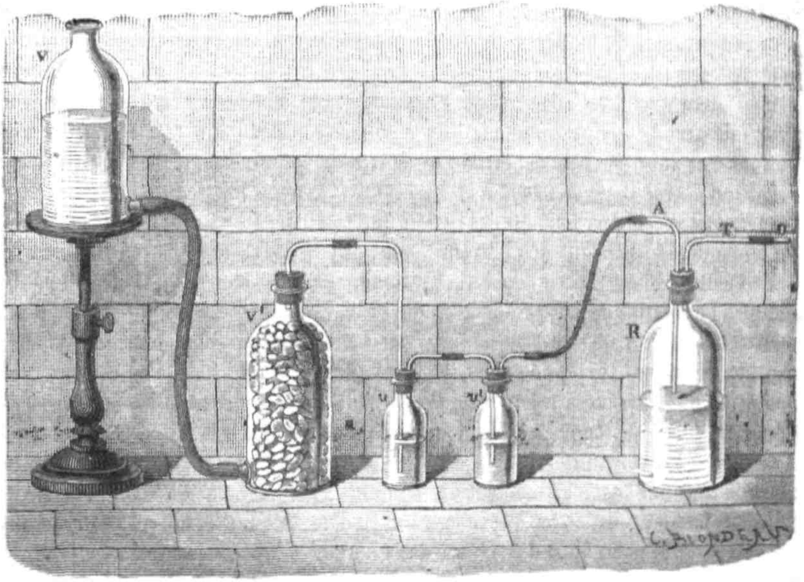


Fig. 77.

ration, d'ouvrir de temps en temps, pendant quelques instants, l'obturateur O, afin que les gaz produits accidentellement, par exemple de l'hydrogène, puissent se dégager. On détache alors le flacon R des appareils producteurs de gaz et on agite très fortement; si, au bout de quelques minutes après cette agitation, le liquide conservait une forte odeur d'hydrogène sulfuré, la précipitation du plomb serait intégrale. Si, au contraire, le liquide ne conservait pas l'odeur de l'hydrogène sulfuré, il faudrait continuer l'action de ce gaz jusqu'à odeur persistante dans le liquide.

En employant ce procédé on active beaucoup l'opération et on utilise à peu près en totalité le gaz dégagé. En filtrant, on élimine le sulfure de plomb précipité, qu'on peut exprimer pour en retirer la plus grande partie du liquide.

Le liquide est concentré soit tel quel, soit après saturation, par l'ammoniaque, des acides qu'il renferme. Il se trouble généralement pendant le cours de l'évaporation, et lorsque le liquide est concentré en sirop très clair on y ajoute un peu de noir animal, et on filtre à nouveau. On peut alors achever l'évaporation dans des vases à bords peu élevés et à basse température.

§ 3. — PRÉPARATION DU NOIR ANIMAL LAVÉ.

Il est souvent utile, dans l'analyse des substances végétales, d'employer du noir animal qui est débarrassé des substances minérales qu'il contient normalement et qui, au contact des acides des sucs végétaux, pourraient se dissoudre et entraver la purification des corps sur lesquels on opère ; ce sont les carbonates et les phosphates de chaux et de magnésie, qu'il y a le plus grand intérêt à éliminer.

Le noir animal du commerce, qui a subi une calcination en vase clos, ne contient plus, en général, de matières organiques dont il y ait lieu de tenir compte; mais il contient tous les carbonates et phosphates qui y existaient à l'origine. Pour le purifier on place quelques kilogrammes, préalablement amenés à l'état de poudre fine, dans une grande terrine émaillée, en y ajoutant environ deux fois son poids d'eau ordinaire et puis, par petites portions et en agitant constamment, de l'acide chlorhydrique en excès. Cette addition doit être continuée aussi longtemps qu'il se fait un dégagement d'acide carbonique, et il faut que la liqueur reste très fortement acide. On laisse digérer pendant deux ou trois jours dans un endroit tiède, en remuant fréquemment, puis on laisse déposer. Le liquide clair surnageant est décanté et on remplit la totalité de la terrine avec de l'eau ordinaire, en agitant de manière à mettre toute la masse en suspension, au bout d'un ou deux jours de dépôt on décante de nouveau le liquide clair, on le remplace par de l'eau et l'on continue cette opération qui consiste à rajouter de l'eau, mettre en suspension, laisser déposer et décanter, jusqu'au moment où le liquide n'a plus qu'une très faible réaction acide. A ce moment, on remplace le lavage à l'eau ordinaire par des lavages à l'eau distillée, que l'on continue jusqu'au moment où le liquide a perdu son acidité. On jette sur une toile, on laisse égoutter, on lave encore une ou deux fois sur la toile à l'eau distillée, puis on étale le noir, ainsi débarrassé des produits solubles dans ces acides, sur des assiettes et on dessèche à l'étuve.

§ 4. — DOSAGE DU SUCRE RÉDUCTEUR PAR LA PESÉE DU CUIVRE (PROCÉDÉ DE M. AIMÉ GIRARD).

Le dosage du sucre réducteur par la liqueur cupro-potassique titrée constitue une méthode excellente que nous avons décrite précédemment ; mais, lorsque cette méthode est appliquée à des matières très riches en glucose, et d'ailleurs colorées, elle présente certaines chances d'inexactitude. La disparition de la couleur bleue est accompagnée de la production de colorations vertes et brunes, dont l'appréciation peut, dans certains cas, conduire à des erreurs. Pour ce motif, il est souvent nécessaire de laisser de côté cette méthode, et d'avoir recours à un procédé qui permet d'évaluer la proportion de sucre réducteur par le poids même du cuivre réduit.

Voici de quelle façon on opère : Après avoir porté à l'ébullition 100 centimètres cubes, par exemple, d'une liqueur cupro-potassique bien préparée et résistant à cette épreuve, on y laisse tomber brusquement un volume déterminé de dissolution

sucrée, volume tel qu'une portion seulement de la liqueur cupro-potassique se trouve décomposée ; pendant une minute ou deux, on maintient le mélange à l'ébullition, et, aussitôt que le précipité d'oxydule a pris la belle teinte rouge qui en caractérise l'état grenu, on le jette sur un filtre à plis, en papier Berzelius, et on le lave immédiatement à l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau de lavage n'ait plus aucune réaction alcaline. L'opération, si elle est bien conduite, est d'ailleurs des plus rapides : quelques minutes suffisent pour la mener à bonne fin. Il ne doit rester aucune coloration bleue ou verte sur le bord supérieur du filtre.

Celui-ci, une fois lavé, est replié sur lui-même, couché dans une large nacelle de platine, séché rapidement à la lampe à gaz et brûlé au contact de l'air jusqu'à disparition complète du charbon du filtre, puis, après refroidissement, la nacelle est introduite dans un tube de verre où l'on réduit l'oxyde par un courant d'hydrogène pur, en chauffant jusqu'au rouge sombre et laissant le cuivre se refroidir dans le courant d'hydrogène.

Du poids de cuivre obtenu, dont on retranche le poids des cendres du filtre, on déduit le poids de sucre réducteur. L'expérience démontre qu'à 1 gramme de cuivre réduit correspond un poids de $0^{gr},569$ de sucre réducteur.

Cette méthode est très précise et applicable dans tous les cas, à la condition que la liqueur de Fehling soit toujours en excès et que les opérations de lavage s'effectuent très rapidement.

Les sucres non réducteurs, mais qui fournissent des glucoses sous l'influence des acides étendus et chauds, l'amidon préalablement transformé en glucose, peuvent être dosés par le même procédé.

§ 5. — DÉTERMINATION ET DOSAGE DU GLUCOSE.

Les sucres réducteurs, qui se rencontrent en quantité considérable dans presque tous les organes des plantes, et qui sont surtout abondants dans les tiges et les feuilles à l'époque de la plus grande activité végétale, constituent la forme la plus ordinaire sous laquelle passe la matière carbonée, pour s'approcher ou s'éloigner du maximum d'organisation. Ces sucres réducteurs ne sont pas ordinairement constitués par le glucose proprement dit, mais bien par le mélange à parties égales de glucose et de lévulose auquel on a donné le nom de sucre interverti, et qui est identique avec celui que produit le sucre de canne par son dédoublement.

Le glucose proprement dit qui, à l'état isolé, ne se rencontre pour ainsi dire jamais dans les plantes, et qui, au contraire, s'y trouve en abondance à l'état de mélange, peut être défini de la manière suivante :

Il cristallise de sa solution aqueuse en masses sphéroïdales ou en grains opaques blancs contenant une molécule d'eau qu'ils perdent lorsqu'on les chauffe à 60° dans l'air sec. — La solution aqueuse reste sirupeuse pendant très longtemps, surtout lorsque le glucose n'est pas tout à fait pur. Mais lorsque à sa solution on ajoute du sel marin dissous dans l'eau, en proportion telle qu'il y ait à peu près 20 parties de sel pour 100 de glucose et qu'on évapore ensuite doucement la liqueur, on obtient très facilement des cristaux prismatiques parfaitement définis qui sont formés d'une

combinaison de glucose et de chlorure de sodium et à laquelle on donne communément le nom de *glucosate de sel marin*.

Le glucose fermente directement au contact de la levure de bière.

Il réduit les solutions de tartrate cupro-potassique, proportionnellement à son poids et de la même manière que le sucre de canne interverti.

Sous l'action des alcalis, et surtout à chaud, il s'altère en formant des combinaisons brunes.

Ce pouvoir rotatoire du glucose est dextrogyre et situé au voisinage de $+48^{\circ}$; mais ce pouvoir rotatoire ne devient stable qu'après quelques heures de dissolution, si celle-ci a lieu à froid; il le devient immédiatement lorsqu'on a porté le liquide à l'ébullition.

Le glucose se produit dans une foule de circonstances; l'amidon, la cellulose et beaucoup d'autres parties constituantes des végétaux se transforment en glucose lorsqu'on les traite à chaud pendant quelque temps par les acides minéraux étendus.

Ceci étant dit, voici la marche qu'il conviendra de suivre pour rechercher le glucose dans un mélange qui en contient. On fera d'abord un traitement par le sous-acétate de plomb, qui éliminera les matières gommeuses, les acides organiques, etc. Dans la liqueur, l'excès de plomb sera séparé par l'hydrogène sulfuré, puis la solution évaporée après avoir été clarifiée par le noir animal. On attendra pendant quelque temps la cristallisation de la solution sirupeuse. Si celle-ci ne se produit pas, on ajoutera une certaine quantité, correspondant à environ 20 pour 100 du glucose supposé, de sel marin préalablement dissous, et on évaporera de nouveau, en consistance de sirop. Le glucosate de sel marin cristallise assez facilement; en exprimant les cristaux, on les débarrasse de toute la matière adhérente; le glucose étant ainsi isolé, mais sous forme d'une combinaison d'où il est difficile de l'extraire, on vérifie sur cette combinaison elle-même les principaux caractères, tels que le pouvoir rotatoire. Celui-ci en effet est proportionnel à la quantité de glucose renfermée dans la combinaison, et de même le pouvoir réducteur de ce glucosate est proportionnel à la quantité de glucose qui s'y trouve renfermée; on prend donc la déviation d'une solution contenant environ 10 pour 100 de ces cristaux, après avoir fait bouillir quelques instants et laissé refroidir ensuite. Cette même liqueur étendue à 10 pour 100 servira à doser la proportion de glucose contenue dans la solution. On aura ainsi des éléments pour calculer le pouvoir rotatoire de ce glucose, qui, comme on l'a dit plus haut, est de $+48^{\circ}$.

Si l'on traite une partie de glucose, préalablement dissoute dans 2 parties d'eau, par 6 ou 7 parties d'acide azotique et qu'on évapore à consistance sirupeuse, comme dans le cas où l'on cherche à produire l'acide mucique, on n'obtiendra pas ce dernier corps.

Tous les caractères du glucose sont d'ailleurs pour ainsi dire négatifs; il n'y a en réalité que son pouvoir rotatoire et sa combinaison avec le sel marin qui permettent de le différencier d'avec ses congénères, dont il a toutes les réactions générales, telles que précipitation par l'acétate de plomb ammoniacal, fermentation, réductions des liqueurs cuivriques, altération par les alcalis, difficulté de cristallisation.

Dosage. — Le seul moyen de doser le glucose, lorsqu'il est séparé d'avec d'autres sucres réducteurs, est d'opérer directement avec lui la réduction de la liqueur de

Fehling, qui aura été elle-même titrée par une solution de sucre de canne interverti.

Lorsqu'il se trouve à l'état de mélange avec d'autres glucoses d'un pouvoir rotatoire connu, on peut encore dans une certaine mesure en déterminer la proportion, en faisant entrer dans le calcul la quantité totale des deux glucoses et la déviation résultant de leur mélange.

Soit un mélange de glucose et de lévulose en proportion telle que leur somme dans la liqueur soit égale à A; soient d'ailleurs K la quantité de glucose, G celle de lévulose; la déviation de la liqueur sera représentée par B, qui comprendra la somme des déviations des deux sucres, que cette déviation soit d'ailleurs lévogyre ou dextrogyre. Nous savons d'ailleurs que le pouvoir rotatoire du glucose est égal à + 48°, que celui de la lévulose est égal à — 96°.

§ 6. — RECHERCHE DU SUCRE INTERVERTI.

C'est sous la forme de sucre interverti, c'est-à-dire de mélange à parties égales de glucose et de lévulose, que la matière sucrée se trouve le plus communément répandue dans le règne végétal. Ce mélange de deux glucoses a été souvent appelé sucre de fruits, parce que c'est particulièrement dans les fruits qu'il se trouve concentré. Il est difficile de l'isoler à l'état de pureté; il faut donc en général se borner à déterminer son pouvoir rotatoire, qui est le caractère le plus certain sur lequel on puisse s'appuyer pour en constater la présence.

On concentrera donc le jus végétal, après l'avoir traité par le sous-acétate de plomb et l'hydrogène sulfuré, de manière à ce que la liqueur contienne 10 à 15 pour 100 de sucre. Après l'avoir décolorée par le noir animal, on observera sa déviation au polarimètre, en opérant autant que possible à une température voisine de 15°. De toutes manières, on prendra la température du liquide au moment de l'observation, car le sucre interverti, qui contient la moitié de son poids de lévulose, participe de la propriété de cette dernière d'avoir son pouvoir rotatoire influencé par la température. Si l'on peut observer à 15°, on n'a aucune correction à faire de ce chef, puisque le chiffre qui exprime le pouvoir rotatoire est ramené à cette température; mais si l'on a observé à une température plus élevée, on a trouvé une déviation moindre que celle qu'on eût observée à 15°. Si, au contraire, on a opéré au-dessous de cette température, la déviation aura été supérieure. Nous indiquerons (§ 9) les calculs à effectuer pour amener à cette température uniforme.

La déviation étant ainsi déterminée à une température donnée, on prendra 10 centimètres cubes de ce liquide, on en étendra le volume à 100 centimètres cubes et, au moyen de la liqueur de Fehling et en opérant soit par décoloration de la liqueur, soit, ce qui est plus exact, par la pesée du cuivre précipité, on déterminera la quantité de sucre réducteur contenue dans le liquide examiné. Connaissant ainsi la proportion de glucose pour 100 de liqueur, on peut déterminer le pouvoir rotatoire correspondant, qui est de — 24° à la température de 15°. Mais il est rare qu'on retombe exactement sur ce chiffre, et, soit par quelques matières étrangères, soit par l'altérabilité de la lévulose, on obtient presque toujours un chiffre inférieur à — 24°.

Un autre caractère qui peut servir à confirmer l'existence du sucre interverti, c'est la présence de la lévulose qu'il renferme. La lévulose, en effet, peut être extraite de ce mélange suffisamment concentré à l'état de lévulate de chaux, comme nous l'indiquons en parlant des sucres dans le grain de seigle.

Sur le sucre extrait on peut alors vérifier tous les caractères de la lévulose.

§ 7. — RECHERCHE DU MALTOSE.

Le maltose est une matière sucrée qui se produit pendant la saccharification de l'amidon sous l'influence de la diastase. Cette matière sucrée joue donc un rôle considérable dans certaines industries, notamment dans celle de la fabrication de la bière, et il peut y avoir intérêt à en reconnaître la présence et à la doser.

Lorsqu'on a saccharifié le malt, il se forme en même temps du maltose et de la dextrine à des états de transformation plus ou moins avancés. Ce maltose est très facilement altéré et se transforme en glucose normal; il diffère de ce dernier en ce qu'il a un pouvoir rotatoire 3 fois plus considérable $= + 144$, qui est stable dès les premiers moments de la dissolution, et en ce que son pouvoir réducteur est d'un tiers plus faible.

Ainsi, si pour réduire 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling il faut 50 milligrammes de glucose, il faudra 75 milligrammes de maltose.

Pour obtenir le maltose, il faut autant que possible prolonger l'action de la diastase à une température d'environ 65°.

De cette manière l'amidon et la dextrine sont saccharifiés à leur maximum. Le liquide filtré est évaporé au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse et ensuite traité par de l'alcool chaud à 90°, qui dissout le maltose et laisse la plus grande partie de la dextrine à l'état insoluble. La solution alcoolique laisse déposer par le refroidissement une masse sirupeuse qui au bout de peu de temps se transforme en cristaux.

Ces cristaux sont fortement exprimés, et recristallisés dans l'alcool bouillant. On peut alors constater les caractères dont nous avons parlé plus haut et principalement leur pouvoir rotatoire, la réduction spéciale qu'ils produisent avec la liqueur de Fehling et leur transformation rapide en glucose ordinaire par leur interversion par de l'acide sulfurique étendu.

§ 8. — RECHERCHE DE LA SORBINE.

La sorbine est un sucre analogue au glucose ; elle réduit directement la liqueur de Fehling, ne se modifie pas sous l'action des acides, mais se détruit rapidement sous celle des alcalis ; elle se distingue surtout du glucose en ce qu'elle ne fermente pas rapidement au contact de la levure de bière. Elle a été retirée par Pelouze des baies de sorbier ayant fermenté. Depuis il a été impossible aux expérimentateurs qui ont essayé de la retirer dans les conditions indiquées par Pelouze d'en obtenir de nouveau. Quoi qu'il en soit, cette matière sucrée existe ; elle est parfaitement définie ;

mais on ignore si elle préexiste dans le fruit lui-même ou si elle est le résultat de l'action du ferment ; elle se présente sous forme de cristaux orthorhombiques très solubles dans l'eau, qui la laisse déposer facilement sous la forme cristalline.

L'alcool la dissout en très petite proportion ; sa composition élémentaire est celle du glucose ; elle dévie à gauche le plan de la lumière polarisée et son pouvoir rotatoire est voisin de — 35° ; elle réduit la liqueur de Fehling en quantité égale au glucose.

En mélange avec d'autres matières sucrées, il faut se baser sur la facilité avec laquelle elle cristallise pour l'isoler et la caractériser.

§ 9. — RECHERCHE DU SUCRE DE CANNE.

1° DÉTERMINATION DE LA NATURE DU SUCRE DANS LE GRAIN DE BLÉ.

500 grammes de blé ont été passés au moulin à noix, de manière à les diviser autant que possible, sans toutefois s'attacher à amener le son à l'état de poudre fine. Il suffit que le grain soit assez divisé pour pouvoir être pénétré facilement par l'alcool. La matière moulue est introduite dans une allonge dont la partie inférieure est munie d'un tampon de coton. On verse sur cette matière 200 centimètres cubes d'alcool à 85° centésimaux, et on laisse la matière s'imprégner lentement ; au bout de deux ou trois heures de contact on rajoute encore 100^{cc} d'alcool, et ainsi de suite de temps en temps, jusqu'à ce qu'en deux jours à peu près on ait recueilli à peu près 5 ou 600 centimètres cubes d'alcool. — On sort la matière de l'allonge et on l'exprime fortement. — Le liquide obtenu est rajouté au précédent.

Les liqueurs alcooliques sont introduites dans l'appareil à distiller dans le vide.

On évapore au bain-marie à une température de 25 à 30°, jusqu'à ce que le volume ne soit plus que d'environ 30 à 40 centimètres cubes. Le liquide restant dans le ballon contient les matières sucrées. Elles sont souillées de corps gras et résineux qui se sont séparés du liquide par suite du départ de l'alcool. On enlève, en filtrant si c'est nécessaire, la partie aqueuse et on l'additionne de sous-acétate de plomb jusqu'à cessation de précipité. On filtre et on introduit 5 ou 6 grammes de noir animal lavé à l'acide dans ce liquide, qu'il n'est pas indispensable de priver complètement du plomb en excès. Lorsque ce liquide est suffisamment décoloré on y dose, au moyen de la liqueur de Fehling, le sucre réducteur préexistant et le sucre interversible.

Pour le glucose préexistant on opère sur le liquide tel quel. On constate que la réduction est sensiblement nulle et que, par suite, les glucoses n'existent pas dans le grain de blé en proportion appréciable.

La liqueur est passée au polarimètre et la déviation observée a été égale à + 15,2. Le liquide a été ensuite inverti en ajoutant à 40 centimètres cubes de liqueur environ 6 ou 7 dixièmes de centimètre cube d'acide sulfurique concentré. On a chauffé dans un flacon bouché, au bain-marie, à 100°, pendant dix minutes. Après le refroidissement on a procédé au dosage du glucose formé par l'inversion ; 5 cen-

timètres cubes de la solution ont été étendus au volume de 50 centimètres cubes.

4cc,2 de cette solution invertie au 1/10 ont décoloré 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling, correspondant à 0gr,051 de glucose.

Cette solution étendue contenait donc, pour 100, 1gr,214 de glucose provenant de 1,15 de sucre inversible.

La solution primitive, qui avait donné une déviation de + 15°,2, contenait donc pour 100, 11,5 de sucre inversible.

Déterminons à l'aide de cette donnée le pouvoir rotatoire de ce sucre inversible, en appliquant la formule :

$$\alpha j = \frac{\alpha \times 100}{2 \times a},$$

dans laquelle nous avons

$$\alpha j = \frac{15,2 \times 100}{2 \times 11,5} = 66,1.$$

Ce pouvoir rotatoire est très voisin de celui du sucre de canne, qui est de 66,8. Ce résultat autorise donc à penser que le sucre contenu dans le grain de blé est du sucre de canne.

Cependant, pour avoir une certitude complète sur la nature de ce sucre, il faut déterminer le pouvoir rotatoire des produits de son inversion. Le sucre de canne, en effet, lorsqu'il a été inverti, donne ce qu'on appelle le sucre inverti, mélange de poids égaux de glucose et de lévulose et dont le pouvoir rotatoire, à la température de 15°, est égal à — 24. Ce chiffre est la résultante de deux actions inverses, puisque le glucose proprement dit est dextrogyre, avec un pouvoir rotatoire d'environ 48 et lévulose est lévogyre avec un pouvoir rotatoire d'environ — 96. Le pouvoir rotatoire moléculaire du mélange est donc lévogyre d'une quantité de $\frac{48}{2} = -24$.

Le pouvoir rotatoire de la lévulose est influencé notablement par la température ; lorsque cette dernière s'élève, le pouvoir rotatoire diminue et cette diminution est de 0.75 pour 100 du pouvoir rotatoire pour chaque degré d'élévation de température. Il augmente au contraire dans la même proportion pour chaque diminution de température. Le chiffre que nous avons donné plus haut pour le pouvoir rotatoire de la lévulose se rapporte à la température de 15°. Il résulte de là que la température influe également sur le pouvoir rotatoire du sucre interverti et que si celui-ci a un pouvoir rotatoire de 24° à la température de 15°, il aura un pouvoir rotatoire de 24°,38 à la température de 14° et de 23°,62 à la température de 16°, et ainsi de suite en ajoutant à la valeur du pouvoir rotatoire autant de fois 0°,38 qu'il y a de degrés de température au-dessus de 15° au moment de l'observation, et en diminuant d'autant cette valeur de 25° pour chaque degré de température au-dessous de 15°. Il est donc nécessaire de rapporter à cette température de 15° toutes les observations qu'on a faites sur le sucre interverti. Comme le glucose n'est pas influencé par la température, il n'y a pas lieu d'en tenir compte dans ce calcul.

Dans le cas présent la solution intervertie que nous avions à observer contenait 12,14 pour 100 de sucres réducteurs. La déviation observée à la température de 18° a été de — 5°,5, ce qui conduisait à un pouvoir rotatoire de — 21,81 pour une

température de 18° ; en faisant la correction de la température nous trouvons que pour les 3 degrés de différence entre la température de 15 et celle de 18° il faut ajouter, pour ramener le pouvoir rotatoire à cette température de 15°, la valeur de 1°,14 ; ce qui nous conduit au pouvoir rotatoire de — 22,95 pour le sucre interverti sur lequel nous avons opéré. La différence de ce chiffre avec celui qui représente le chiffre réel du sucre de canne interverti est très faible et nous pouvons admettre que le sucre que nous avons extrait du grain de blé est bien le saccharose ou sucre de canne normal, puisque non seulement le pouvoir rotatoire de ce sucre a coïncidé avec celui du sucre de canne, mais encore parce que le pouvoir rotatoire du sucre formé par l'inversion a coïncidé avec celui du sucre interverti, provenant du dédoublement du sucre de canne.

Ce résultat nous montre encore qu'il n'y a pas dans le blé d'autre sucre proprement dit que le sucre de canne.

La nature du sucre étant ainsi déterminée, si l'on veut opérer le dosage, on procède de la même manière, mais en opérant sur 50 grammes de blé seulement et en prolongeant l'épuisement par l'alcool. Les liqueurs alcooliques sont encore distillées dans le vide, séparées des graisses et des résines et précipitées par le sous-acétate de plomb ; le volume final est amené par des lavages à 100 centimètres cubes. C'est sur ce liquide qu'on dose, au moyen de la liqueur de Fehling, le glucose préexistant et le glucose formé par inversion.

Quand les matières sont plus riches que le blé en sucres, on oèpre sur moins de matière. Quand, au contraire, elles sont plus pauvres, il faut opérer sur une plus grande quantité. Le blé renferme environ 1 pour 100 de sucre de canne.

2° DÉTERMINATION DE LA NATURE DU SUCRE DANS LES TIGES DE MAÏS.

300 grammes de tiges de maïs ont été coupés en rondelles de 1 centimètre d'épaisseur environ et écrasés dans un mortier ; on y a ajouté pendant le broyage, et peu à peu, 15 centimètres cubes de solution concentrée de sous-acétate de plomb. On a exprimé dans un nouet de linge, à la main d'abord, puis à la presse. Le liquide recueilli a été additionné par petites portions, jusqu'au moment où il n'y avait plus apparition de précipité, de solution concentrée de sous-acétate de plomb. On a filtré et on a examiné le liquide clair au polarimètre, la température étant de 17°.

La déviation observée a été de + 9°,35.

50 centimètres cubes de cette liqueur ont été additionnés de 1 centimètre cube d'acide sulfurique et chauffés au bain-marie, à 100°, pendant 5 minutes. On a laissé refroidir et on a ramené à 50 centimètres cubes le volume, qui s'était légèrement réduit par l'évaporation. Pour obtenir une liqueur plus limpide on y a ajouté 2 ou 3 décigrammes de noir animal, lavé à l'acide, et on l'a filtrée.

La déviation de la liqueur intervertie a été de — 4°,63 à la température de 17°.

Dosage des sucres par la liqueur de Fehling, par décoloration (10 centimètres cubes de liqueur de Fehling = 0gr,049 de glucose).

La liqueur primitive a été étendue de son volume d'eau ; il en a fallu 7 centi-

mètres cubes pour réduire 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling ; il y avait donc, pour 100, 0,7 de glucose, soit pour la liqueur non étendue 1,4.

La liqueur intervertie par l'acide a été étendue de neuf fois son volume d'eau ; il a fallu, de cette liqueur au $^1/_{10}$, $5^{cc},5$ pour réduire 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling ; il y avait donc, pour 100, 0,924 de glucose, soit, pour la liqueur non étendue, 9,24.

La proportion de sucre réducteur préexistant étant de 1,4 pour 100 de jus, il s'était développé 9,24 — 1,4, soit 7,84 de sucre réducteur, correspondant à

$$\text{Saccharose } 7{,}84 \times 0{,}95 = 7{,}45.$$

Si ce sucre est du sucre de canne, il doit donner au jus une déviation (calculée avec le pouvoir rotatoire de + 66°,8) de	+ 9,95
Si le sucre réducteur (1,4 pour 100) est du sucre interverti, il doit donner une déviation (calculée avec le pouvoir rotatoire de — 24°,0 à la température de 17°) de.	— 0,70
Déviation théorique en admettant que le mélange est formé de sucre de canne et de sucre interverti.	+ 9,25
Déviation observée.	+ 9,35

Ces chiffres sont assez concordants pour ne pas laisser de doute sur la nature des sucres en présence. Mais il y a une vérification qu'il est toujours important de faire ; *c'est celle qui résulte du pouvoir rotatoire observé après l'interversion.*

Nous avons, après l'interversion, une quantité totale de sucre réducteur de 9,24 pour 100 et la déviation a été de — 4°,65 à la température de 17°, ce qui conduit à un pouvoir rotatoire de — 25,05, presque identique avec le pouvoir rotatoire du sucre interverti, qui est de — 24°,0.

Ces résultats montrent que les sucres qui se trouvaient dans le jus de la tige du maïs étaient du sucre de canne et du sucre interverti, dit sucre de fruits.

10. — RECHERCHE DE LA SYNANTHROSE.

DÉTERMINATION DE LA NATURE DU SUCRE CONTENU DANS LES GRAINS DE SEIGLE AVANT LA MATURITÉ.

On a recueilli environ 200 grammes de grains de seigle pris au mois de juin, alors que le grain est encore mou et laiteux. On a broyé ces grains en les humectant d'eau contenant 10 pour 100 de son volume d'une solution de sous-acétate de plomb d'une densité de 32° Baumé. On a ajouté peu à peu 200 centimètres cubes environ de ce liquide, de manière à faire une pâte homogène. On a ensuite placé dans un linge et soumis à la presse. Le liquide trouble qui s'est écoulé a été encore additionné d'un peu de sous-acétate de plomb concentré pour en déterminer la classification, puis on a filtré, traité le liquide clair par un peu de noir animal lavé à

l'acide et filtré de nouveau. Dans ce liquide, on recherche d'abord la présence des sucres réducteurs au moyen de la liqueur de Fehling; aucune réduction ne se produisant, on conclut à l'absence de sucres réducteurs.

Une petite quantité du liquide a été invertie et, après l'inversion, on a observé une réduction de la liqueur cuivrique qui dénote qualitativement la présence d'un sucre susceptible de s'invertir.

Ce point étant acquis, on examine au polarimètre le liquide décoloré par le noir. La déviation observée a été de —0,2. Ce liquide est ensuite inverti par l'addition de 1,5 pour 100 en volume d'acide sulfurique concentré. (Comme dans cette liqueur il est resté un peu de plomb en excès, il se forme du sulfate de plomb qui immobilise une partie de l'acide sulfurique.) On chauffe au bain-marie dans un flacon fermé, à 100°, pendant 10 minutes, et on laisse refroidir. 5 centimètres cubes du liquide refroidi sont étendus à 50 centimètres cubes, et on y dose, au moyen de la liqueur de Fehling, le sucre réducteur formé par l'inversion. Il a fallu de ce liquide étendu au $^1/_{10}$, $5^{cc},8$ pour décolorer 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling, équivalente à $0^{gr},051$ de glucose. Cette solution contient donc, pour 100, $1^{gr},542$ de glucose, formé par l'inversion, c'est-à-dire $15^{gr},42$ pour le liquide non étendu, correspondant à $12^{gr},75$ de sucre non inverti de la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$. Ce premier résultat nous montre que le sucre auquel nous avons affaire n'a pas de pouvoir rotatoire appréciable; ce n'est donc pas du sucre de canne.

Opérant maintenant sur le liquide après l'inversion, nous l'examinons au polarimètre. Nous obtenons une déviation à gauche égale à 12°,3 à la température de 19°. Nous avons donc un sucre qui n'a pas par lui-même de pouvoir rotatoire, mais dont le produit d'inversion a une action lévogyre sur la lumière polarisée. Ce pouvoir rotatoire, calculé à la température de 19°, serait de —45°,9. Ce résultat peut nous mettre sur la voie de la nature du sucre auquel nous avons affaire : La synanthrose, matière sucrée existant dans les tubercules du topinambour, n'a pas de pouvoir rotatoire par elle-même, mais étant invertie, elle donne un mélange de 1 partie de glucose pour 2 parties de lévulose; par suite de ce rapport des deux glucoses de rotation inverse et de valeur différente, le pouvoir rotatoire spécifique du mélange obtenu se trouve être égal à — 48°. Ce pouvoir rotatoire, par suite de la présence de la lévulose, est affecté par la température et cela pour une valeur de 0°,5 pour chaque degré de température s'éloignant de 15°, diminuant lorsque la température augmente, augmentant au contraire lorsque la température s'abaisse. Si nous admettons pour l'instant que le sucre sur lequel nous opérons est bien la synanthrose, et si nous appliquons la correction de la température au pouvoir rotatoire — 45°,9 trouvé à 19°, nous arrivons à un pouvoir rotatoire de 47°,9 pour 15° de température. La concordance de ces résultats montre bien que le sucre sur lequel nous avons opéré est la synanthrose.

Pour avoir cependant une certitude absolue, il est bon d'isoler ce sucre en nature pour en déterminer les propriétés physiques. Il est bon également de constater dans les produits de l'inversion la présence réelle de la lévulose.

Pour extraire le sucre en nature, nous opérerons, sur les grains de seigle encore mous et laiteux, comme nous l'avons fait précédemment, c'est-à-dire en les triturant avec la solution de sous-acétate de plomb. Puis, dans le liquide clarifié par filtration, nous éliminerons l'excès de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré; nous

filtrerons pour éliminer le sulfure de plomb et nous concentrerons la liqueur à un petit volume. Seulement, comme cette liqueur est acide, en raison de l'acide acétique provenant de l'acétate de plomb introduit et que cette acidité pourrait, dans le cours de l'évaporation, intervertir le sucre, il faut, au préalable, saturer avec une quantité strictement suffisante d'ammoniaque, et ensuite procéder à l'évaporation, sans toutefois élever la température au-dessus de 35 ou 40°.

Lorsque l'on a obtenu un sirop clair, on ajoute un peu de noir animal et on filtre, puis dans le sirop clarifié on ajoute de l'alcool très concentré (96 à 98°), de manière à précipiter le sucre. On obtient ainsi une masse pâteuse d'un aspect chatoyant qui refuse de cristalliser, même lorsqu'on la purifie par plusieurs dissolutions et précipitations au moyen de l'alcool. La synanthrose authentique donne le même résultat.

Pour constater la présence de lévulose dans le sucre inverti, voici comment on peut opérer. Après l'inversion par l'acide sulfurique, faite dans les conditions qui ont été exposées plus haut, on sature par de la craie l'acide sulfurique et l'on concentre le liquide de manière à avoir 15 à 20 pour 100 de sucre inverti dans la solution. On ajoute alors pour 100 centimètres cubes de cette solution 10 à 12 grammes de chaux hydratée, qu'on a préalablement réduite en pâte par l'addition d'un peu d'eau. Mais avant d'opérer cette addition qui se fait de préférence dans un mortier, on a soin d'introduire quelques petits morceaux de glace dans le liquide, pour en abaisser la température jusqu'à 0°. Le mélange se prend en masse ; on y incorpore encore quelques petits fragments de glace pour empêcher sa température de s'élever et on le soumet rapidement à l'action de la presse. Le lévulate de chaux qui forme la masse exprimée est délayé immédiatement dans un peu d'eau glacée et fortement exprimé à nouveau. Pendant toute cette manipulation, la température du mélange doit se maintenir à 0°. Tout le glucose est éliminé à l'état soluble et l'on n'a plus qu'un résidu de lévulate de chaux. On délaye celui-ci dans de l'eau glacée contenant de petits fragments de glace et l'on ajoute une solution froide d'acide oxalique, suffisante pour transformer toute la chaux en oxalate. Il faut avoir grand soin de mettre la quantité d'acide strictement nécessaire. Mais il vaut mieux, dans le cas où on n'obtiendrait pas absolument ce résultat, avoir un petit excès d'acide qu'un excès d'alcali. Après la filtration, les liqueurs contenant la lévulose sont évaporées, à une température de 30 à 35°, jusqu'à ce qu'il y en ait 8 ou 10 pour 100 dans le liquide. On décolore alors par un peu de noir animal et on examine au polarimètre, en notant exactement la température. Sur ce même liquide étendu au $^1/_{10}$, on dose la proportion de sucre réducteur par la liqueur de Fehling. Si d'un côté on a obtenu par le mélange avec la chaux un produit de consistance épaisse et si de l'autre le pouvoir rotatoire trouvé coïncide avec le pouvoir rotatoire spécifique de la lévulose, on peut affirmer la présence de ce corps dans le liquide inverti examiné.

Remarque. — Pour avoir une plus grande précision dans le dosage des glucoses, au lieu d'employer le procédé par la décoloration de la liqueur de Fehling, on peut opérer ce dosage par la pesée du cuivre précipité, suivant la méthode de M. Aimé Girard que nous avons décrite au paragraphe 4.

Dosage de la synanthrose. — Pour doser la synanthrose dans les grains de seigle,

soit avant, soit après la maturité, il faudrait traiter par de l'alcool bouillant et à plusieurs reprises un poids connu, par exemple 20 grammes, de matière aussi divisée que possible. Ces liqueurs alcooliques sont évaporées jusqu'au départ complet de l'alcool; on ajoute alors de l'eau et du sous-acétate de plomb et l'on complète le volume à 100 centimètres cubes.

Dans le liquide filtré, on dose le glucose préexistant, puis on intervertit la synanthrose et on la dose comme s'il s'agissait du sucre de canne, en prenant pour titrer la liqueur de Fehling la solution normale de sucre de canne intervertie. Le calcul se fait de la même manière : 1 gramme de synanthrose intervertie ayant exactement le même pouvoir réducteur que 1 gramme de saccharose intervertie.

Au lieu de dissoudre la synanthrose par l'alcool bouillant, on peut la dissoudre par de l'eau contenant du sous-acétate de plomb, en opérant d'ailleurs le dosage par la liqueur de Fehling, comme on l'a dit plus haut.

II. — RECHERCHE ET DOSAGE DE LA SYNANTHROSE DANS LE TOPINAMBOUR.

Le tubercule du topinambour contient de grandes quantités de synanthrose; ce sucre est le seul, pour ainsi dire, qui y existe. Si l'on voulait déterminer sa nature, il suffirait d'exprimer le jus du topinambour, de précipiter par le sous-acétate de plomb et de faire ensuite sur le liquide les observations au polarimètre et les dosages de glucose d'abord sur le produit tel quel, ensuite sur le produit interverti; on obtiendrait ainsi comme résultat que le sucre préexistant est sans action sur la lumière polarisée ni sur les liqueurs cuivriques; qu'après l'inversion, au contraire, il agit fortement et sur la lumière polarisée et sur la liqueur de Fehling, et que les chiffres résultant de ces observations sont les mêmes que ceux qu'ont fournis les observations sur la graine de seigle.

Dosage de la synanthrose dans le tubercule de topinambour. — Plusieurs méthodes peuvent être employées pour ce dosage; toutes sont basées sur l'interversion de la synanthrose et sur l'emploi de la liqueur de Fehling, soit qu'on opère par décoloration, soit qu'on opère par pesée du cuivre précipité. — Mais dans le cas du topinambour en particulier, la synanthrose est accompagnée d'une substance dont il est assez difficile de la débarrasser, l'inuline, qui s'intervertirait en même temps que la synanthrose, et augmenterait d'autant le chiffre qui représenterait la quantité de celui-ci; il est donc indispensable d'opérer au préalable la séparation de l'inuline. On peut y arriver de plusieurs manières :

1° En coupant le tubercule en tranches très minces et le faisant sécher; réduisant ensuite en poudre fine et traitant 1 ou 2 grammes de poudre à plusieurs reprises par de l'alcool à 90° et bouillant, employé de manière à ce qu'il y en ait 50 ou 60 centimètres cubes. Dans ces conditions l'inuline reste à l'état insoluble et la synanthrose se trouve tout entière dans la liqueur alcoolique. L'alcool est chassé, le résidu repris par l'eau est interverti et la synanthrose peut s'obtenir par le dosage au moyen de la liqueur de Fehling.

2° On peut immerger les tranches minces du tubercule dans de l'alcool à 90° ou

92°, en laissant le contact se prolonger pendant plusieurs jours. Toute l'inuline reste à l'état insoluble, la synanthrose se dissout en grande partie dans l'alcool et les tranches sorties de l'alcool se prêtent facilement à une pulvérisation complète Cette poudre obtenue est encore traitée une ou deux fois par de l'alcool chaud dans le but d'en extraire toute la synanthrose. Les liqueurs alcooliques sont évaporées et le dosage effectué comme dans le cas précédent.

Dosage de la synanthrose dans le jus de topinambour. — Si l'on veut opérer sur *le jus de topinambour, on se trouve en présence de synanthrose et d'inuline*; on peut alors opérer de la manière suivante : 10 centimètres cubes de jus, clarifié par un peu de sous-acétate de plomb, sont intervertis au bain-marie à 100° pendant cinq minutes par 1 pour 100 d'acide sulfurique; le volume du liquide est amené à 100 centimètres cubes; on y dose le glucose par les procédés ordinaires. On détermine ainsi la somme de la synanthrose et de l'inuline.

On prend encore 10 centimètres cubes du même jus, on les évapore à un petit volume et on les traite par de l'alcool chaud en agitant fortement chaque fois, de manière à enlever toute la synanthrose. Cette opération doit se prolonger assez longtemps. La matière pâteuse qui reste peut se laver facilement par décantation. Lorsque toute la synanthrose est ainsi éliminée par les lavages à l'alcool, on reprend le résidu par l'eau bouillante, on l'invertit à son tour et l'on y dose le glucose formé aux dépens de l'inuline et qu'on retranche du glucose dosé précédemment. La différence représente le glucose provenant de la synanthrose et le poids de cette dernière est définitivement obtenu en multipliant le glucose par 0,95.

§ 12. — RECHERCHE DU TRÉHALOSE, DU MÉLITOSE ET DE LEURS ANALOGUES.

Certaines matières sucrées qui paraissent avoir une fonction peu différente de celle du sucre de canne proprement dit, diffèrent de ce dernier, outre les propriétés physiques, par une action moins marquée des acides, qui ne les intervertissent qu'après un temps très long, soit quelques heures, tandis que le sucre de canne s'intervertit immédiatement.

Ces divers sucres, le tréhalose ou mycose, le mélézitose, etc., donnent naissance après l'inversion ou à du glucose ou à des analogues du glucose, mais sans qu'il paraisse y avoir, comme chez le saccharose, mélange de deux espèces différentes. Cette action des acides n'est donc pas de nature à les distinguer spécifiquement l'un de l'autre; d'ailleurs le produit d'inversion ayant subi une température très prolongée au contact des acides, se retrouve en partie altéré.

Ces sucres, au contact de la levure de bière, paraissent ne s'intervertir qu'avec une extrême lenteur et résister pendant longtemps à la fermentation. Pour les reconnaître, il faut se baser sur la propriété qu'ils ont généralement de cristalliser facilement. On peut ainsi les extraire des milieux complexes qui les renferment, les purifier par cristallisation, et ensuite déterminer les propriétés physiques qui les caractérisent, telles que : forme cristalline, point de fusion, pouvoir rotatoire; on constate également leur action sur la liqueur de Fehling, nulle avant leur transfor-

mation, sensible seulement lorsqu'ils ont subi pendant un certain temps l'action des acides étendus et chauds.

Prenons comme exemple la recherche du tréhalose dans les champignons; on a constaté que ce sucre existe dans un grand nombre de ces végétaux, et il peut être intéressant d'en constater la présence ou d'en déterminer la quantité. On commence par couper des tranches très minces, quelques grammes du champignon sur lequel on opère; on dessèche rapidement à l'étuve et on réduit en poudre fine les morceaux desséchés, puis on les fait bouillir dans un petit ballon avec 12 à 15 fois leur poids d'alcool à 90°. Cet alcool, qui a dissous en même temps des matières résineuses, est évaporé à basse température et le résidu, repris par quelques gouttes d'eau chaude, est filtré. Le liquide est reçu dans un verre de montre et placé à l'étuve dans un endroit dont la température est très peu élevée et où l'évaporation se fait avec lenteur. On obtient ainsi généralement, et surtout dans le cas où il n'y a pas d'autre sucre en présence, des petits cristaux de 1 à 2 millimètres de côte qui appartiennent au type orthorhombique et sur lesquels on peut constater une facette hémiédrique.

Le pouvoir rotatoire de ces cristaux, plus élevé que celui de tous les autres sucres connus, qui atteint +200° pour le tréhalose cristallisé, est, avec sa forme cristalline, le caractère spécifique le plus certain. On constatera également que ces cristaux n'ont pas d'action immédiate sur la liqueur de Fehling, mais qu'ils en acquièrent une lorsqu'ils ont bouilli avec un acide pendant longtemps.

Leur analyse élémentaire conduit aux mêmes résultats que celle du sucre de canne, à la condition qu'on aura amené le produit à l'état anhydre par une dessiccation assez prolongée à une température de 120 à 130°. Car les cristaux qu'on observe dans la préparation de ce sucre contiennent deux équivalents d'eau.

Quelquefois les cristaux sont accompagnés d'un peu de mannite, on voit alors de longues aiguilles radiantes occuper toute la surface du verre de montre; mais les cristaux de tréhalose s'en isolent complètement et sont faciles à séparer.

Dosage du tréhalose. — Lorsque le tréhalose n'est pas accompagné de notables proportions de sucres étrangers capables d'influer sur la lumière polarisée, on peut opérer son dosage en traitant par l'eau bouillante environ 50 grammes de champignons coupés en très petits morceaux; on exprime fortement, en s'arrangeant de manière à ce que le volume n'atteigne pas 100 centimètres cubes; on laisse refroidir, on ajoute du sous-acétate de plomb en quantité suffisante; on amène le volume à 100 centimètres cubes, on agite et on filtre, puis on observe au polarimètre. Une déviation de 4° à droite correspondra à 1 pour 100 de tréhalose dans le liquide ou à 2 pour 100 dans les champignons examinés.

C'est par des procédés analogues qu'on peut arriver à séparer et à déterminer les sucres de cette catégorie, en cherchant toujours à les isoler pour les avoir à l'état de pureté.

§ 13. — SÉPARATION DES SACCHAROSES ET DES GLUCOSES PAR LES FERMENTS NON INVERSIFS.

Il arrive très fréquemment, lorsque l'on veut étudier la nature d'un saccharose, qu'on trouve celui-ci mélangé de grandes quantités de glucoses divers. Alors même

que le saccharose est facilement cristallisable, on éprouve de grandes difficultés à l'extraire à l'état de cristaux de ce mélange sirupeux. Mais ces difficultés s'aggravent considérablement lorsque le saccharose à extraire ne cristallise qu'avec difficulté. Dans ce cas on est généralement arrêté dans ces recherches par l'impossibilité d'isoler le corps sur lequel on porte son investigation. On peut, dans ce cas, recourir à un procédé qui permet de détruire le glucose sans toucher au saccharose.

On y parvient à l'aide de certains ferments. On sait que les ferments alcooliques en général, comme la levure de vin, la levure de bière, etc., font fermenter directement les glucoses, non les saccharoses ; mais ils sécrètent un ferment inversif qui transforme au préalable ces saccharoses en glucoses. Alors seulement ils exercent leur action de ferment, qui aboutit à la formation de l'alcool ; c'est-à-dire que les levures dont nous venons de parler ne font pas fermenter directement les saccharoses, mais qu'elles les transforment en glucoses, lesquels alors sont intégralement fermentescibles. Si donc nous faisons agir sur un mélange de glucose et de saccharose un des ferments précités, tout le sucre disparaîtra, le glucose par fermentation directe, le saccharose par fermentation subséquente de son inversion. Mais si nous trouvions une levure qui n'eût pas la propriété d'invertir les saccharoses, voici ce qui se produirait sur notre mélange en présence de cette levure : le glucose seul fermenterait ; le saccharose, ne se trouvant pas inverti, résisterait à l'action de la levure et nous le retrouverions, à la fin de la fermentation, complètement débarrassé du glucose, qui serait transformé en alcool et acide carbonique. Il existe des levures ayant cette action ; l'une est une véritable levure du genre *Saccharomices*, découverte par M. Roux dans de vieux échantillons de glucose ; l'autre est une levure du *Mucor circinelloïdes* trouvée par M. Gayon. La première est facile à obtenir et à cultiver à l'état pur ; mise en présence d'un mélange de glucose et de saccharose préalablement stérilisé, elle détruit intégralement le glucose sans toucher au saccharose, qu'on retrouve comme résidu de la fermentation.

Préparation de la levure. — Pour opérer dans des conditions convenables il est bon d'introduire dans le liquide sucré une quantité relativement considérable de levure. Voici comment on peut la préparer, étant donné qu'on en ait une petite quantité à l'état de culture pure. Dans un ballon de 2 litres on introduit environ 500 centimètres cubes d'infusion d'orge germée, 100 centimètres cubes de jus de betterave et 30 centimètres cubes de bouillon de bœuf dégraissé ; ce liquide est additionné de 2 ou 3 grammes d'acide tartrique, filtré et étendu d'une quantité d'eau suffisante pour amener son volume à 1 litre 1/2 ou 2 litres. On fera bien en outre d'additionner d'une petite quantité, soit 3 ou 4 décigrammes, de mélange Raulin contenant les éléments minéraux et surtout le phosphate de chaux. Le ballon qui contient ce liquide est muni d'un bouchon de caoutchouc, qui traverse un tube de verre ouvert aux deux bouts et assez large. On porte tout le liquide à l'ébullition, qu'on maintient pendant une demi-heure environ ; l'acidité du liquide permet de stériliser complètement à cette température ; puis, tout en maintenant l'ébullition, on introduit dans le tube ouvert un tampon d'amiante préalablement flambé, puis on cesse l'ébullition. L'air qui rentre traverse le tampon d'amiante et y dépose les germes qu'il pouvait contenir. Ce milieu stérilisé peut être conservé sans altération pendant un temps très long.

Pour l'ensemencer on y introduit après refroidissement, et avec les précautions d'usage, une petite quantité de la levure pure, et on place le ballon à une température d'environ 30°. Au bout de quelque temps il s'est développé une notable quantité de levure qui tombe au fond du vase.

Pour faire agir cette levure sur le milieu sucré dans lequel il s'agit de détruire le glucose, on décante au moyen d'un siphon le liquide qui surnage, on lave la levure à deux ou trois reprises avec de l'eau froide préalablement bouillie, afin de la débarrasser des produits solubles qu'elle pourrait retenir. Toute cette opération doit d'ailleurs se faire en employant des appareils flambés et en ne permettant qu'à de l'air filtré d'entrer dans le ballon.

Sur cette levure pure ainsi obtenue en notable quantité on fait arriver le liquide sucré qu'il s'agit de débarrasser de glucose et qu'on a stérilisé lui-même par une filtration au moyen du filtre Chamberland. On replace à la température de 30° et on arrête l'opération lorsque le dégagement de gaz s'est arrêté.

§ 14. — RECHERCHE DU LACTOSE OU SUCRE DE LAIT.

Le sucre de lait existe en abondance dans le lait des herbivores; on ne le rencontre dans les plantes que d'une manière tout à fait exceptionnelle; on ne connaît qu'un cas de sa présence dans les végétaux, c'est celui de la sapotille, signalé par M. Bouchardat; encore n'avons-nous pas pu le rencontrer dans ce végétal. Cependant il peut se présenter des cas, soit en opérant sur des produits végétaux, soit en opérant sur des produits animaux, où il sera utile de reconnaître et de différencier le sucre de lait. On ne peut, pour l'extraire, se baser que sur la cristallisation, car le sucre de lait fermente, quoique difficilement, au contact de la levure de bière; on ne peut donc pas l'isoler, en détruisant les glucoses et saccharoses qui l'accompagneraient. Le sucre de lait cristallise assez facilement, et en concentrant le liquide qui le contient, après avoir effectué au préalable le traitement par le sous-acétate de plomb et par le noir animal, on obtient un sirop qui laisse déposer au bout de quelques jours les cristaux de sucre de lait. Ceux-ci bien exprimés, entre des doubles de papier à filtrer, sont redissous dans l'alcool à 80° et bouillant, d'où ils se déposent à peu près purs par le refroidissement; on peut alors vérifier sur ces cristaux les caractères du sucre de lait.

Ici on ne peut pas avoir recours au point de fusion comme caractère spécifique, parce que le sucre de lait se décompose au delà d'une température de 140°; mais d'autres caractères peuvent servir à le reconnaître.

Action sur la liqueur de Fehling. — Le sucre de lait réduit la liqueur de Fehling, mais dans une proportion moindre que ne le fait le glucose. Ainsi il faut 3 parties de sucre de lait pour réduire autant de liqueur cuivrique que 2 parties de glucose. On aura donc à déterminer comparativement, avec une solution titrée de sucre interverti, le pouvoir réducteur du sucre sur lequel on opère. Ainsi, si 5 centimètres cubes d'une solution à 1 pour 100 de sucre inverti, provenant du dédoublement de 0,95 pour 100 de sucre de canne, réduisent 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling, il faudra de la solution de sucre de lait à 1 pour 100, 7^{cc},5

environ, pour réduire la même quantité de liqueur cuivrique : c'est là un premier indice.

Mais le même sucre de lait, lorsqu'il a subi l'action des acides, se dédouble en un mélange de galactose et de glucose normal. Il acquiert alors un pouvoir réducteur égal à celui du glucose. La solution à 1 pour 100 de sucre de lait, dans laquelle on aura introduit, pour 100 centimètres cubes, 1 centimètre cube d'acide sulfurique concentré, et qu'on aura chauffée dans un vase bouché à 100° au bain-marie pendant cinq heures, devra donc se comporter vis-à-vis de la solution cuivrique, comme une liqueur de glucose ou de sucre interverti à 1 pour 100, c'est-à-dire qu'après cette inversion ce n'est pas $7^{cc},5$ comme avant qui seront nécessaires pour la réduction, mais bien 5 centimètres cubes comme pour le sucre inverti.

Le sucre de lait traité par l'acide azotique bouillant, dans les conditions que nous avons déjà indiquées plus haut, donne naissance à de l'acide mucique.

Le sucre de lait est relativement peu soluble dans l'eau froide, ce qui fait qu'on l'obtient facilement cristallisé, il est extrêmement peu soluble dans l'alcool froid et très faiblement dans l'alcool bouillant.

Il a un pouvoir rotatoire dextrogyre situé à environ +56° ; mais le pouvoir rotatoire ne devient stable et définitif que quelque temps après la dissolution, si celle-ci se fait à froid. Il devient stable immédiatement, si on le dissout dans l'eau bouillante ; avant d'observer le pouvoir rotatoire, il faut donc ou bien porter le liquide à l'ébullition ou bien attendre pendant vingt-quatre heures après la dissolution pour faire l'observation.

L'analyse organique donnera des chiffres qui correspondent à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$; sa composition est donc :

Carbone	40
Hydrogène	6,66
Oxygène	53,34

Dosage. — Lorsque le sucre de lait n'est pas accompagné d'autres matières sucrées ayant de l'influence sur les liqueurs cuivriques, on le dose exactement comme les sucres réducteurs en général, mais en prenant pour titrer la liqueur de Fehling une solution de sucre de lait pur à 1 pour 100.

§ 15. — RECHERCHE DU GALACTOSE, DE L'ARABINOSE, ETC.

La matière sucrée confondue sous ces deux noms n'a pas été jusqu'à présent trouvée dans la nature à l'état isolé, mais elle est le produit du dédoublement par les acides de substances très répandues dans l'organisme animal et végétal, telles que le sucre de lait, les gommes, les corps pectiques, les mucilages en général. Il y a donc intérêt, dans beaucoup de cas, à reconnaître le produit de dédoublement qui caractérise toute une catégorie de substances végétales très répandues et qui entrent pour une grande part dans l'alimentation de l'homme et des animaux.

L'étude de ces substances et la constatation de leur dédoublement en galactose offrent un intérêt tout particulier au point de vue de la présence du sucre de lait dans

les sécrétions des glandes mammaires des herbivores. Avant de parler des caractères de ce corps parfaitement défini et qu'on peut séparer à l'état cristallisé des mélanges très complexes, il est utile de montrer comment on peut le produire avec les divers corps qui lui donnent naissance et que nous avons énumérés plus haut.

1° *Préparation au moyen du sucre de lait.* — Il est admis, depuis les recherches de Fudakowsky et d'autres savants, que le sucre de lait se dédouble en galactose et en glucose.

Pour préparer le galactose, 100 grammes de sucre de lait sont dissous dans 1 litre d'eau ; on ajoute environ 12 centimètres cubes d'acide sulfurique et on porte à l'ébullition dans un ballon pendant 5 heures, en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore. Le dédoublement s'est opéré, et il faut procéder à la séparation des deux sucres formés. On commence par saturer au moyen de craie pulvérisée l'acide sulfurique qui existait dans la liqueur ; lorsque la saturation est complète, on filtre pour séparer le sulfate de chaux, on lave avec un peu d'eau et on évapore à une température peu élevée jusqu'à consistance de sirop très clair. Alors, dans ce liquide, on ajoute de l'alcool concentré, par très petites portions et en agitant fréquemment ; on arrête cette addition au moment où un trouble persistant se produit dans la liqueur. On expose alors dans un endroit froid pendant 1 ou 2 jours ; au bout de ce temps, il s'est produit une poudre cristalline de galactose, on la recueille et on l'exprime fortement entre des doubles de papier buvard. Le liquide décanté, additionné d'une nouvelle quantité d'alcool, dépose encore du galactose, qu'on enlève chaque fois, avant une nouvelle addition d'alcool ; on s'arrête lorsque la poudre cristalline qui se précipite commence à s'imprégner d'une masse sirupeuse. La poudre cristalline qu'on a séparée est réduite au mortier avec un peu d'eau froide en une pâte épaisse qu'on place dans une toile, entourée de papier buvard et qu'on soumet à l'action d'une forte presse. On redissout ensuite dans l'eau, en décolorant par un peu de noir animal, de manière à avoir une solution parfaitement incolore qu'on concentre et qu'on évapore à basse température à l'état de sirop. Peu à peu les cristaux se forment et toute la masse finit par se solidifier. On la réduit alors de nouveau en poudre fine dans un mortier ; on mélange avec un peu d'eau pour faire une pâte épaisse et on l'exprime de nouveau très fortement dans un linge entouré de papier buvard ; puis, à l'aide d'un couteau, on racle le gâteau obtenu, de manière à le réduire à un grand état de division. Cette matière divisée est traitée au bain-marie par environ 15 fois son poids d'alcool à 90° ; on maintient à la température d'ébullition de l'alcool pendant 1 ou 2 heures, en agitant fréquemment et en munissant le ballon d'un bouchon portant un long tube destiné à la condensation des vapeurs d'alcool. On filtre bouillant et par le refroidissement on obtient des cristaux blancs de galactose sensiblement pur. Pour le purifier complètement, on peut procéder à plusieurs redissolutions et cristallisations successives dans l'alcool.

Ainsi préparé, le galactose, qui a la fonction chimique et la composition élémentaire du glucose, a les caractères suivants : il est légèrement sucré, croquant sous la dent, fermentescible au contact de la levure de bière, il réduit la liqueur cuivrique à la manière du glucose ; son point de fusion est de 187°, et le pouvoir rotatoire est égal à + 80°,0 ; le pouvoir rotatoire n'est fixe que si l'on a eu soin de faire

bouillir la solution au préalable ou d'attendre qu'elle soit faite depuis environ 24 heures.

Le galactose est peu soluble dans l'alcool, surtout à froid ; il cristallise facilement de ses liqueurs aqueuses ; traité par l'acide nitrique, il donne naissance à de grandes quantités d'acide mucique.

2° *Recherche du galactose dans les produits de dédoublement de la gomme, de la pectine, etc.* — On dissout les matières dans l'eau, de manière à avoir une solution qui renferme environ 5 à 10 pour 100 de gomme ou de pectine. Le liquide est additionné de 1.5 pour 100 de son volume d'acide sulfurique concentré ; on chauffe pendant 5 heures à l'ébullition, puis on neutralise par de la craie et on évapore à l'état de sirop. Ce sirop est introduit dans un ballon avec 2 fois son volume d'alcool à 85° ; on chauffe au bain-marie en agitant le ballon très vivement et à des intervalles très rapprochés. Cet alcool faible dissout les matières sucrées et laisse à l'état insoluble des matières gommeuses qui empêcheraient la cristallisation ultérieure des sucres. Cette matière gommeuse est épuisée à 2 ou 3 reprises par l'alcool faible ; les liqueurs alcooliques sont distillées et les résidus étendus d'eau et traités par le sous-acétate de plomb jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipité. On filtre, on traite le liquide par l'hydrogène sulfuré en excès, on le concentre en sirop très clair et on le met en contact avec du noir animal. Ce liquide, décoloré et amené à l'état de sirop clair, est additionné d'alcool ; il se précipite du galactose à l'état de poudre cristalline ; on fait cette extraction dans les mêmes conditions que s'il s'agissait d'extraire le galactose du sucre de lait ; seulement dans ces cas, et surtout lorsque les produits sur lesquels on a opéré contiennent beaucoup d'éléments étrangers, il faut attendre souvent très longtemps avant que la masse plus ou moins sirupeuse que précipite l'alcool donne naissance à des cristaux. Ce n'est souvent qu'au bout de quelques semaines ou de quelques mois que le galactose apparaît à l'état cristallin.

Dans les recherches qui ont trait à ce sucre, il est donc indispensable d'attendre souvent pendant un temps très long avant d'obtenir le résultat cherché.

Une fois qu'il est obtenu à l'état cristallisé, il est facile de le débarrasser par expression des sirops qui l'imprègnent ; des cristallisations répétées dans l'eau et dans l'alcool le donnent facilement à l'état de pureté, et on peut alors constater ses principaux caractères et notamment le point de fusion, le pouvoir rotatoire, et la production d'acide mucique.

§ 16. — RECHERCHE QUALITATIVE DES MATIÈRES SUCRÉES DE LA FORMULE $C^{12}H^{14}O^{12}$ (MANNITE, DULCITE, PERSÉITE, SORBITE)

Ces substances se rencontrent fréquemment dans le règne végétal, elles remplissent des fonctions physiologiques qui ne sont pas encore nettement déterminées, mais il semblerait qu'une relation étroite les lie à la formation des matières grasses. On les rencontre le plus souvent dans des fruits oléagineux et en quantité d'autant plus grande que la formation de la matière grasse est moins avancée.

Ces corps ont des caractères bien tranchés ; sans action sur les liqueurs cuivriques,

soit avant, soit après l'action des acides, ils ne peuvent pas être confondus avec les saccharoses ou les glucoses, leur action sur la lumière polarisée est nulle ou sensiblement nulle. Ils cristallisent avec une certaine facilité, et le point de fusion de ces cristaux peut en général s'observer avec netteté et constitue pour eux un caractère distinctif d'une grande valeur; ils sont solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, sensiblement solubles dans l'alcool bouillant, qui les laisse généralement déposer sous forme cristalline. Ils ne sont pas précipités par le sous-acétate de plomb, mais par l'acétate de plomb ammoniacal, qui forme avec eux un précipité volumineux, que l'on peut laver et décomposer ensuite par l'hydrogène sulfuré.

Les caractères de ces corps à l'égard des réactifs et de la lumière polarisée sont surtout négatifs, ce qui fait qu'il est difficile ou même impossible de les caractériser dans un mélange. Il faut en général les isoler par cristallisation, les purifier et constater ensuite leurs principaux caractères, tels que le point de fusion, la forme cristalline et surtout la composition centésimale déterminée par l'analyse organique.

Pour rechercher dans un végétal l'une ou l'autre des substances qui appartiennent à ce groupe, il faut au préalable séparer par le sous-acétate de plomb les matières gommeuses, pectiques, etc., enlever l'excès de plomb introduit dans la liqueur par l'hydrogène sulfuré, puis évaporer en consistance de sirop. Lorsqu'il y a de la mannite, de la dulcite, de la perséite, il se forme ordinairement des cristaux au bout de peu de temps. On recueille ces cristaux sur un petit linge, on les exprime et on les fait recristalliser 2 ou 3 fois dans de l'alcool bouillant. On les obtient ainsi à l'état pur, et on peut vérifier leurs caractères, mais il arrive souvent et même dans la généralité des cas que ces substances sont accompagnées d'une quantité considérable de sucres proprement dits : glucose, saccharose, qui rendent leur cristallisation beaucoup plus difficile ou plus incomplète. Il faut alors détruire ces dernières substances par la fermentation ; en effet, une fermentation alcoolique proprement dite et rapide ne touche pas aux matières du groupe de la mannite ; celles-ci sont alors retrouvées intactes à la fin de la fermentation qui a éliminé complètement les sucres fermentescibles. Pour effectuer cette fermentation dans les conditions les plus favorables, il faut opérer sur le suc végétal avant tout traitement et amené à un degré de concentration ou de dilution tel qu'il ne contienne pas plus de 10 à 15 pour 100 de sucre fermentescible. On additionne le liquide de levure de bière dans la proportion de 20 à 30 grammes par litre de jus, on s'assure que le liquide est légèrement acide, sinon on y introduit une petite quantité d'acide tartrique. La fermentation doit s'opérer à une température de 30 à 32° et le flacon dans lequel elle se produit doit être relié à une trompe à eau qui y produit un vide partiel. Dans ces conditions, la fermentation se fait rapidement, l'alcool formé est éliminé en majeure partie sous l'influence du vide, et par suite la fermentation n'est pas ralentie par la présence de l'alcool. Au bout de 24 à 48 heures, la fermentation est achevée. On traite alors par un petit excès de sous-acétate de plomb, puis par l'hydrogène sulfuré, et on évapore le liquide en consistance sirupeuse, après l'avoir décoloré par un peu de noir animal lavé à l'acide, au moment où son volume était déjà réduit notablement.

Cependant il arrive quelquefois que cette cristallisation tarde à se produire, surtout lorsque la quantité du sucre cherché est peu abondante et que, d'autre part, il y a dans le mélange beaucoup de sels déliquescents ou de produits secondaires de la fermentation alcoolique, tels que la glycérine; dans ce cas, on peut recourir à une

réaction qui permet leur séparation d'avec ces matières. Cette réaction consiste à les précipiter par l'acétate de plomb ammoniacal. Les sucres en général et les congénères de la mannite en particulier, qui ne sont pas précipités par les acétates basiques de plomb, forment, lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à leur mélange avec les sels plombiques, un précipité abondant formé d'une combinaison de ces substances avec l'oxyde de plomb. De cette combinaison plombique on peut extraire le sucre en éliminant le plomb, par l'hydrogène sulfuré; ainsi débarrassés des substances qui les accompagnaient, ces sucres sont beaucoup plus aptes à cristalliser. Voici le mode opératoire que nous conseillons de suivre, dans le cas envisagé.

Les glucoses et les saccharoses étant préalablement détruits par la fermentation, comme il vient d'être dit plus haut, on concentre les liqueurs à un volume peu considérable, tel par exemple qu'il représente le $^1/_{10}$ environ du jus primitif employé; on ajoute du sous-acétate de plomb en excès; on filtre et on exprime sans laver. Le liquide dans lequel on aura maintenu un excès de sel plombique, sera additionné d'ammoniaque concentrée, aussi longtemps qu'il s'y produit un précipité. On attend pendant 1/2 heure environ, jusqu'à ce que le précipité se soit bien formé, puis on jette le précipité sur un filtre, on le lave avec une petite quantité d'eau et on exprime fortement entre des doubles de papier buvard. Cette combinaison de sucre et d'oxyde de plomb est délayée, dans un mortier, dans 10 à 15 fois son poids d'eau, et ensuite soumis à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré qu'on prolonge aussi longtemps, en agitant fréquemment la liqueur, que celle-ci ne conserve pas, lorsque le courant est interrompu, une forte odeur d'hydrogène sulfuré. On jette sur un filtre, et on évapore le liquide à basse température, en consistance sirupeuse. Il est bien rare que dans ces conditions, lorsqu'il y a une petite quantité des congénères de la mannite dans le jus végétal qu'on a examiné, on ne les obtienne pas à l'état de cristaux, sauf cependant la sorbite, qui met souvent un temps très long à se former en cristaux.

On les exprime entre des doubles de papier à filtrer, on les réduit en poudre fine et ensuite on les fait bouillir pendant une heure à peu près, dans dix à quinze fois leur poids d'alcool à 90° C., en agitant fréquemment. Cette ébullition doit se faire dans un ballon placé au bain-marie et qui porte un bouchon muni d'un long tube destiné à condenser les vapeurs d'alcool; on chauffe de manière à produire l'ébullition de l'alcool de telle sorte que l'extrémité du tube reste froide. On filtre bouillant, en recueillant dans un verre de Bohême, qu'on recouvre immédiatement d'une plaque de verre qui empêche l'évaporation. Ordinairement la cristallisation se produit aussitôt que l'alcool se refroidit; on la laisse s'achever pendant vingt-quatre heures; on décante l'alcool, on exprime les cristaux et on les fait recristalliser une seconde ou même une troisième fois dans de l'alcool. Ils doivent être parfaitement blancs et, placés sur une lame de platine, ne laisser aucun résidu par l'incinération. On les dessèche à 100° et on les conserve dans un flacon bien bouché.

Détermination du point de fusion. — On peut opérer cette détermination avec une précision suffisante par le procédé employé par M. Berthelot. Il consiste à introduire dans un tube étiré en pointe et très mince quelques parcelles de la matière à examiner, et de manière à ce que ces parcelles s'arrêtent dans la partie étirée, sans tomber complètement au fond,

Ce tube est collé, au moyen d'une étiquette, à un thermomètre, de telle sorte que la partie contenant les parcelles de matière se trouve à la hauteur de la boule du thermomètre. On fait plonger dans un bain de paraffine contenu dans un petit verre de Bohême qu'on chauffe graduellement, en observant d'un côté le thermomètre et de l'autre l'état de la matière. Le thermomètre ne doit monter qu'avec lenteur, de manière à ce qu'on puisse saisir exactement le moment de la fusion. Il importe de ne pas laisser le système immobile dans le bain de paraffine, mais le thermomètre, tenu à la main, doit servir en quelque sorte d'agitateur, en sorte que la température du bain soit parfaitement uniforme. Il arrive un moment où l'une ou l'autre des parcelles contenues dans le tube étiré, et qui par son état cristallin et sa couleur blanche était parfaitement visible, disparaît en se transformant en une gouttelette incolore. C'est à ce moment précis qu'il faut lire les indications du thermomètre.

Ce n'est pas généralement dans une première opération que l'on trouve le point de fusion exact; ordinairement on l'a dépassé et il est nécessaire de procéder à une nouvelle détermination dans laquelle, le point de fusion étant approximativement connu, on peut surveiller davantage l'approche du moment précis où cette fusion s'accomplit.

Le point de fusion de la mannite est compris entre 164 et 165; celui de la dulcite 183,5; celui de la perséite 183,5. Celui de la sorbite au voisinage de 110; mais ce dernier point de fusion est beaucoup moins net que les précédents.

La forme cristalline et la manière dont les cristaux se déposent de leurs solutions aqueuses ou alcooliques constituent des caractères très nets pour les personnes qui ont une grande habitude du maniement de ces substances; mais on ne peut pas, en général, procéder, pour des recherches de cette nature, à des déterminations cristallographiques. Le plus souvent on ne dispose que de trop peu de matière pour pouvoir obtenir des cristaux susceptibles d'être mesurés. L'examen au microscope, qui permet de mieux saisir la forme cristalline, est utilement employé dans ce cas.

L'analyse organique déterminera la composition élémentaire et la fonction chimique de ces corps, et ne doit jamais être négligée lorsqu'on est en doute sur la *nature des corps examinés.*

La mannite et ses congénères, lorsqu'ils sont parfaitement desséchés, ont pour formule :

$$C^{12}H^{14}O^{12},$$

et contiennent pour 100

Carbone.	39.56
Hydrogène, ...	7.69
Oxygène	52.75

Enfin il est utile aussi de recourir à l'observation polarimétrique des solutions des deux substances préalablement purifiées.

La *mannite* donne une déviation à gauche qui est tellement minime qu'on peut la considérer comme nulle, mais lorsqu'on introduit dans sa solution du borax, on la voit devenir très nettement dextrogyre.

Ainsi 4 de mannite dans 100 d'eau donnent une déviation de —0°,05.

Cette même solution, mise en présence d'un excès de borax et s'étant saturée de ce corps, donne une déviation de + 2°,00.

Les solutions de *dulcite* n'ont d'action sur la lumière polarisée ni avant ni après l'addition de borax.

La *perséite* se comporte comme la mannite : sans action appréciable lorsqu'elle est seule, elle en atteint une dextrogyre lorsqu'elle est additionnée de borax.

Ainsi une solution de 4 de perséite dans 100 d'eau donne une déviation de 0°,00. — Cette même solution, mise en présence d'un excès de borax et s'étant saturée de ce corps, donne une déviation de + 0°,55.

La *sorbite* se comporte d'une manière à peu près analogue.

La mannite et ses congénères donnent des composés nitrés qui peuvent servir dans une certaine mesure à les caractériser ; ces corps nitrés, insolubles dans l'eau, solubles dans un mélange d'alcool et d'éther, peuvent être examinés au polarimètre ; ils ont des pouvoirs rotatoires spécifiques assez nettement définis. Mais pour préparer ces corps il faut disposer d'une quantité de matière relativement considérable, soit 5 à 10 grammes. Voici de quelle manière on peut les obtenir.

Une partie de matière parfaitement sèche est réduite en poudre fine et délayée dans un peu d'acide nitrique de 1,5 de densité, ou mieux dans l'acide nitrique fumant ; on broie le mélange dans un mortier jusqu'à ce que tout soit dissous ; on ajoute ensuite un peu d'acide sulfurique en agitant avec le pilon ; puis alternativement de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que l'on ait employé 4 parties et demie d'acide nitrique et 10 parties et demie d'acide sulfurique pour 1 partie de matière. — Le mélange se prend en masse cristalline qu'on met à égoutter sur un entonnoir garni d'un tampon d'amiante.

Lorsque l'égouttage est terminé, on prend les cristaux avec une spatule de platine par très petites portions, et on les projette dans un verre contenant de l'eau froide. En opérant ainsi on évite la décomposition des composés nitrés, qui se produit souvent par l'addition d'eau, à cause de l'élévation de température qui résulte de la combinaison de l'acide sulfurique avec l'eau. Souvent la masse contenue dans le mortier n'est pas cristalline, mais pâteuse ; il est alors difficile de faire égoutter dans un entonnoir ; dans ce cas, on verse cette masse par très petites portions dans un grand verre contenant de l'eau froide, où le corps nitré se sépare à l'état insoluble et est ainsi débarrassé des acides qui l'imprégnaient. Dans l'un et l'autre cas, le corps nitré en suspension dans l'eau est jeté sur un filtre, lavé à l'eau jusqu'à cessation de réaction acide, exprimé et séché à l'air, ou mieux sous une cloche contenant de l'acide sulfurique. Le corps nitré sec doit être manié avec beaucoup de prudence ; il détone avec violence sous le choc ; pour le purifier, on le fait cristalliser dans l'alcool bouillant, et pour mesurer son pouvoir rotatoire, on en dissout un poids connu dans un mélange à volume égal d'alcool et d'éther.

Lorsque l'on hésite sur la nature de la matière sucrée sur laquelle on opère, le mieux est de procéder à toutes les réactions que nous venons d'indiquer, comparativement avec le corps qu'on cherche à déterminer et avec un échantillon du sucre pur et authentique dont on soupçonne qu'il se rapproche.

Un caractère qu'il ne faut jamais négliger dans la détermination de ces corps est celui qui consiste à rechercher si leur oxydation par l'acide azotique donne de l'acide saccharique ou de l'acide mucique.

La recherche de l'acide saccharique est très difficile et c'est plutôt une réaction négative; la production de l'acide mucique, au contraire, est facile à constater. On cherche donc si le produit examiné donne ou ne donne pas de l'acide mucique. Parmi les congénères de la mannite, la dulcite est le seul connu qui produise de l'acide mucique par l'oxydation; sa molécule fondamentale est différente et il se rapproche des sucres du groupe des galactoses, qui donne également naissance à de l'acide mucique.

Pour obtenir la réaction qui produit l'acide mucique, on prend 2 ou 3 grammes de matière, on y ajoute 2 ou 3 centimètres cubes d'eau et 10 à 15 centimètres cubes d'acide azotique; on met le tout dans une capsule et on chauffe doucement au bain de sable; il se produit d'abord une réaction très vive; on continue à évaporer jusqu'à ce qu'on n'ait plus qu'un volume de 3 ou 4 centimètres cubes. A ce moment on additionne de 15 à 20 centimètres cubes d'eau et on abandonne le mélange à lui-même; s'il y a de l'acide mucique, on le voit se déposer sous une forme pulvérulente. Cette poudre se dissout à chaud dans l'ammoniaque bouillante, d'où un acide la précipite de nouveau.

Dosage. — Aucune réaction chimique d'une certaine netteté ne permet le dosage des substances dont nous venons de parler. Il faut donc se contenter, pour déterminer la quantité approximative, de faire une préparation aussi soignée que possible, en évitant, autant que possible, toute perte de matière et en purifiant les cristaux qu'on a obtenus tant par la dissolution dans l'alcool que par l'expression qui en élimine les parties sirupeuses. — On pèse après dessiccation les cristaux obtenus.

§ 17. — RECHERCHE DE LA PINITE, DE LA QUERCITE, DE L'INOSITE.

Il existe une classe de sucres qui ne diffèrent de la mannite et de ses analogues que par une quantité d'eau de constitution moindre; ces matières répondent à la formule $C^{12}H^{12}O^{10}$, ce qui équivaut à la formule des mannites diminuée de deux équivalents d'eau et à une composition centésimale de :

Carbone	43,9
Hydrogène	7,3
Oxygène	48,8

Pour les caractériser et les déterminer, il n'existe d'autre moyen que de les isoler par cristallisation; comme ils ne sont pas fermentescibles au contact de la levure de bière, on peut soumettre le mélange qui les contient à une fermentation rapide avec une certaine quantité de levure; les sucres fermentescibles sont ainsi éliminés; on chasse par une légère évaporation l'alcool qui s'est produit et on traite par du sous-acétate de plomb; on filtre et traite par l'hydrogène sulfuré, puis on évapore à un petit volume; on décolore par le noir animal et on amène à l'état de sirop clair. Au bout d'un temps plus ou moins long on exprime les cristaux qui se sont formés et on les purifie par des cristallisations dans l'eau et dans l'alcool. Si la matière (graine, par exemple) qui les renferme peut être séchée

et ensuite pulvérisée, il vaut mieux traiter celle-ci, amenée à l'état de poudre fine, par de l'alcool bouillant. Souvent on obtient directement par le refroidissement de l'alcool des cristaux plus ou moins imprégnés de matière sirupeuse et on peut alors les isoler par expression. Si ce fait ne se produit pas, il conviendra de chasser l'alcool par distillation, et de recourir de nouveau, comme il est dit ci-dessus, à l'action de la levure de bière et aux traitements ultérieurs dont nous avons parlé.

La composition élémentaire est indispensable à connaître pour discerner la nature de ces sucres. — On prendra de plus le point de fusion, qui

pour la quercite est situé vers	. . . .	235°
— pinite —	. . . .	255°
— sapotillite —	. . . .	220°

Le pouvoir rotatoire spécifique est également important à déterminer ; il est pour la quercite de + 33°,5, de + 56° pour la pinite, et de + 22°,5 pour la sapotillite.

Inosite. — Cette substance, qui se rapproche des glucoses par sa composition, a beaucoup d'analogie, par ses propriétés physiques, avec les mannites ; elle se rencontre dans la chair musculaire et, à ce titre, elle présente une importance exceptionnelle. Nous décrirons ici sa recherche dans les végétaux ; elle se rencontre en effet dans diverses plantes.

Son aptitude à cristalliser rend cette recherche relativement facile ; on commence par extraire le jus, lorsque les plantes sont suffisamment aqueuses, sinon on traite par l'eau bouillante, avant d'exprimer. Le liquide obtenu est mis en présence de levure de bière dans les conditions qui activent la fermentation et dont nous avons parlé plus haut, puis on évapore à consistance sirupeuse et on laisse cristalliser. L'*inosite* se dépose au bout de peu de temps et peut être séparée des eaux mères. C'est avec intention que nous n'avons pas, dans ce cas, employé le sous-acétate de plomb pour éliminer certaines substances pouvant gêner la cristallisation, car le sous-acétate de plomb a la propriété de précipiter l'inosite ; celle-ci se trouverait donc éliminée dans le précipité plombique. Mais il est prudent, avant que le sirop fût tout à fait concentré, de traiter avec un peu de noir animal lavé.

On peut se servir de la propriété qu'a le sous-acétate de plomb de précipiter l'inosite pour isoler celle-ci. A cet effet, le précipité plombique est lavé et décomposé par l'hydrogène sulfuré, mais lorsqu'on se trouve en présence d'une quantité notable d'autres sucres, la précipitation par ce réactif est moins complète. C'est donc le premier procédé que nous avons indiqué qu'il y a en général le plus d'intérêt à suivre.

L'inosite a un point de fusion facile à observer et qui diffère notablement de celui de la plupart des autres sucres ; il est de 210°.

L'inosite n'a pas d'action sur la liqueur de Fehling, ni avant, ni après le traitement par un acide ; elle n'a pas non plus d'action sur la lumière polarisée.

Lorsqu'elle est isolée, on la reconnaît par une réaction colorée qui se produit de la manière suivante :

Quelques parcelles de matière sont placées sur une lame de platine et humectées de quelques gouttes d'acide azotique. On chauffe au-dessus d'une flamme, mais avec précaution pour éviter une décomposition de la matière, jusqu'à ce que l'acide azotique soit chassé. Sur le résidu sec on ajoute une ou deux gouttes d'ammoniaque et une goutte de solution de chlorure de calcium. On chauffe de nouveau avec précaution, jusqu'à dessiccation; l'enduit qui reste sur la lame de platine présente une belle coloration rosée.

Lorsque l'inosite se trouve mélangée à d'autres substances, la réaction se produit encore, mais elle est beaucoup moins nette.

§ 18. — PROCÉDÉS D'EXTRACTION DES SUCRES.

Dessiccation par l'alcool. — En général dans l'analyse complète des matières végétales il faut procéder à une dessiccation pour amener la matière à un degré de division qui permette d'en prendre un échantillon moyen. Souvent cette dessiccation amène une altération des principes existant originairement dans la plante. Ainsi les saccharoses peuvent s'invertir; des matières azotées peuvent s'altérer; certains corps peuvent passer de l'état soluble dans lequel ils existaient à l'état insoluble. En outre il est souvent impossible de réduire en poudre les matières végétales desséchées à l'étuve; ainsi la betterave desséchée par ce dernier procédé se prend en une masse compacte dont la pulvérisation est impossible.

Pour obvier à ces inconvénients M. Schlœsing a imaginé d'opérer la dessiccation par un procédé tout à fait différent, en plaçant simplement les parties végétales plus ou moins divisées dans de l'alcool concentré et en laissant le contact se prolonger pendant un temps assez long. On obtient d'un côté le liquide alcoolique qui a dissous des résines, des sucres, des acides gras, etc., et de l'autre des parties dures et sèches qu'on peut facilement pulvériser au moulin. On peut faire séparément l'analyse de la solution alcoolique et du résidu insoluble pulvérisé. Mais, sauf dans des cas spéciaux, pour ne pas multiplier les dosages, on peut diviser en lots proportionnels, qu'on réunit ensuite et qu'on soumet à une seule analyse. Ainsi si l'on opère sur la $\frac{1}{10}$ partie de la solution alcoolique, à laquelle après l'évaporation de l'alcool on aura ajouté la $\frac{1}{10}$ partie de la matière pulvérulente, on aura un ensemble qui représentera le $\frac{1}{10}$ du poids total de substances végétales qu'on aura immergées dans l'alcool.

Sur ce mélange on peut opérer toutes les déterminations comme on l'eût fait sur chacun des lots séparés.

Épuisement continu des substances solubles. — L'extraction d'une substance soluble, telle qu'un sucre, peut se faire avantageusement par l'appareil suivant, dû à M. Schlœsing.

Admettons qu'il s'agisse d'extraire par l'alcool une matière sucrée contenue dans une plante préalablement séchée et amenée à un certain état de division par la mouture.

La poudre à épuiser est placée dans une allonge dont l'extrémité est garnie de

mèche de coton et se termine par un tube recourbé, se rendant dans un bouchon qui ferme un ballon. La poudre est elle-même recouverte de mèche de coton effilochée destinée à répartir uniformément le liquide qui se déverse à sa surface. Le col de l'allonge est fermé imparfaitement par un bouchon qui porte un serpentin formé par un tube de verre recourbé, comme le montre la figure 78 et qui plonge dans une cuve d'eau froide. L'autre extrémité de ce serpentin se rend dans le ballon placé au bain-marie qui doit recevoir la solution.

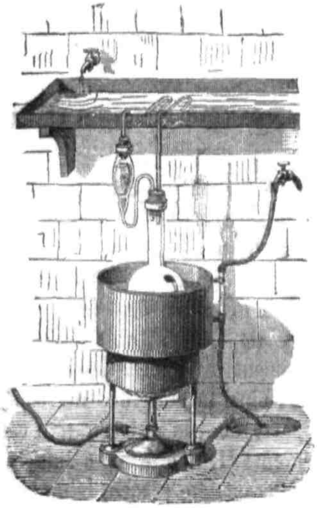


Fig. 78.

On commence par verser sur la matière la quantité voulue d'alcool, soit 3 à 4 fois le poids de la matière et on allume le bain-marie à niveau constant qu'on chauffe à une température telle que l'alcool puisse bouillir. Lorsque le liquide chargé de matières solubles coule dans le ballon, il se volatilise, se condense dans le serpentin et retombe dans l'allonge. Cet effet se produit d'une manière continue et on peut ainsi, avec une quantité limitée d'alcool, épuiser entièrement une notable quantité de matière.

C'est surtout dans le cas de déterminations quantitatives que ce mode d'extraction est à recommander.

Appareil à distiller dans le vide. — Il arrive fréquemment qu'on ait en solution une matière sucrée très altérable, que l'évaporation à une température élevée pourrait transformer. C'est surtout après avoir épuisé par l'alcool qu'il convient de substituer à l'évaporation à l'air la distillation dans le vide, qui permet de recueillir l'alcool.

L'appareil représenté par la figure 79 est très commode pour opérer rapidement la distillation de grandes quantités de liquide.

La distillation se fait dans un ballon fermé par un bouchon à deux trous, dont

l'un porte un tube étiré par lequel on introduit le liquide à distiller et dont l'autre communique avec un réfrigérant.

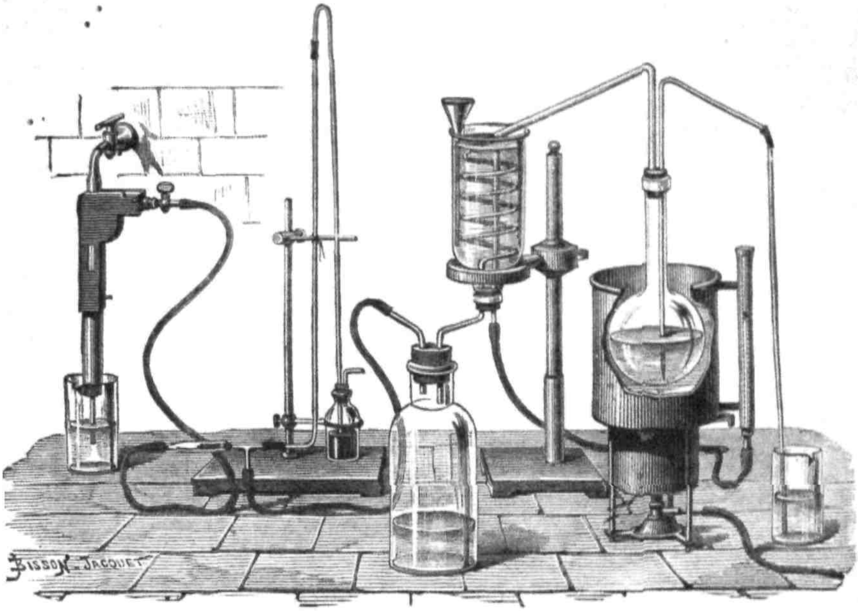


Fig. 79.

Le liquide distillé se rend dans un flacon qui communique lui-même avec une trompe à eau permettant de faire le vide. Entre la trompe et le flacon il est utile de placer un manomètre à mercure permettant de mesurer la pression et une petite soupape en caoutchouc empêchant l'eau de la trompe de refluer dans le flacon.

NEUVIÈME PARTIE

PRODUITS ANIMAUX ALIMENTAIRES

CHAPITRE PREMIER

LAIT

La composition du lait subit des variations notables par suite de l'alimentation, de l'âge, de la race et de l'individu.

Le lait qui entre dans la consommation est généralement le mélange de la traite de plusieurs vaches ; les influences diverses que nous venons de signaler disparaissent ainsi en partie ; *malgré cela il ne faut pas s'attendre à une fixité de constitution.*

L'analyse du lait comprend la détermination de la densité, de la crème, le dosage de l'eau et de l'extrait sec, celui du beurre, de la caséine, de l'albumine, du sucre de lait et des cendres.

§ I. — DENSITÉ.

On agite l'échantillon de lait afin de le rendre bien homogène et on le verse dans une éprouvette large. On prend la densité au moyen du *lactodensimètre de Quevenne* (fig. 80), qui porte une graduation de 14 à 42. On fait la lecture d'un côté ou de l'autre de l'échelle, suivant qu'on a affaire à du lait pur ou écrémé. Les chiffres compris entre les accolades sont ceux qui correspondent à une addition d'eau variant de $\frac{1}{10}$ à $\frac{5}{10}$. Il faut tenir compte de la température du lait, puisque le lactodensimètre est gradué à 15°.

On a construit des tables qui indiquent cette correction ; il suffit d'ajouter au chiffre lu 0,2 pour chaque degré au-dessus de 15° et de retrancher 0,2 pour chaque degré au-dessous de 15°.

La densité du lait peut se déterminer tout aussi bien avec un densimètre ordinaire.

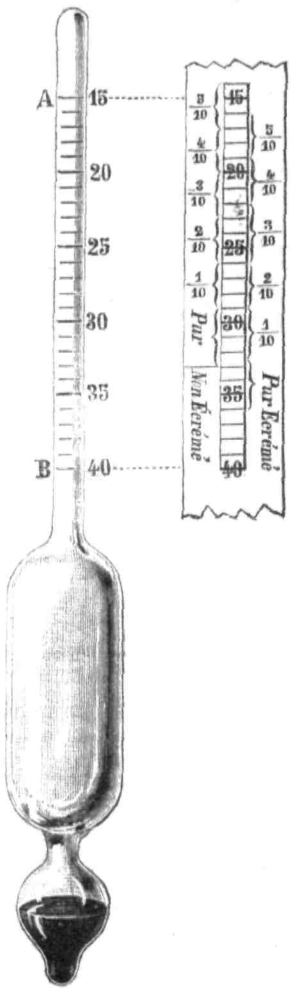


Fig. 80.

§ 2. — MESURE DE LA CRÈME

On fait usage, pour cet essai, d'un *crémomètre* (fig. 81). C'est une éprouvette à pied de 15 centimètres de haut et d'une largeur de 4 centimètres ; elle porte un zéro à 140 millimètres environ de sa hauteur et une échelle divisée en 100 parties du pied de l'échelle à ce zéro. Pour faire une détermination, on mélange doucement le lait à examiner, puis on le verse lentement dans le crémomètre, en le faisant couler le long de la paroi, pour éviter la formation de la mousse. On s'arrête quand

le lait a atteint le zéro et on abandonne au repos pendant 24 heures dans un endroit frais. La crème se rend à la partie supérieure du liquide ; on observe le nombre de divisions qu'elle occupe. La crème possède toujours une teinte jaunâtre, ce qui facilite la lecture.

On aura soin, dans un laboratoire, de placer le crémomètre à l'abri des vapeurs acides, qui pourraient coaguler le lait. Les divisions qu'on lit sur l'échelle donnent

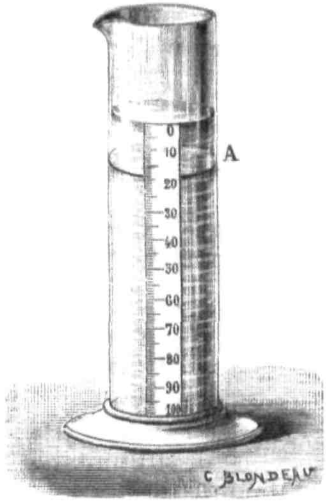


Fig. 81.

immédiatement la proportion pour 100 de crème ; un lait naturel donne de 9 à 14 pour 100 de crème.

Il est bon de prendre la densité du lait après l'écrémage ; nous verrons, à propos des falsifications, le parti qu'on peut tirer de cette indication.

On enlèvera la crème du crémomètre au moyen d'une petite cuiller hémisphérique, puis on prendra la densité avec le lactodensimètre, après avoir agité, en lisant l'échelle qui correspond au lait écrémé.

§ 3. — SOMME DES MATIÈRES FIXES (EXTRAIT SEC).

On évapore 10 centimètres cubes de lait dans une capsule à fond plat, dans une étuve réglée à 95°. Il est essentiel de ne pas dépasser cette température, sous peine de voir l'extrait s'altérer. On prend le poids de la capsule lorsqu'il ne varie plus. La quantité d'extrait trouvée donne les éléments du calcul du mouillage, puisque moins un lait est riche en matières sèches, plus la proportion d'eau ajoutée sera élevée.

Le lait moyen de composition normale renferme, d'après de nombreuses analyses,

13 pour 100 d'extrait sec; si donc on a un lait qui n'en renferme que 11,2 p. 100, on calculera le mouillage par la proportion que voici :

$$13 : 11,2 :: 100 : x; \text{ d'où } x = 86,15.$$

x indique la quantité de lait normal qui renfermerait autant d'extrait que 100 du lait essayé. Il suffira de retrancher ce chiffre 86,15 de 100 pour avoir la quantité d'eau ajoutée, soit 13,85.

Mais pour qu'il y ait certitude d'addition d'eau, il faut que les résultats ainsi obtenus dénotent au moins 20 pour 100 d'eau ajoutée, car la composition du lait varie dans d'assez grandes limites.

§ 4. — DOSAGE DU BEURRE.

La matière desséchée est détachée de la capsule dans laquelle on a pesé l'extrait sec, on divise la masse et on l'introduit dans un tube à déplacement; on lave la

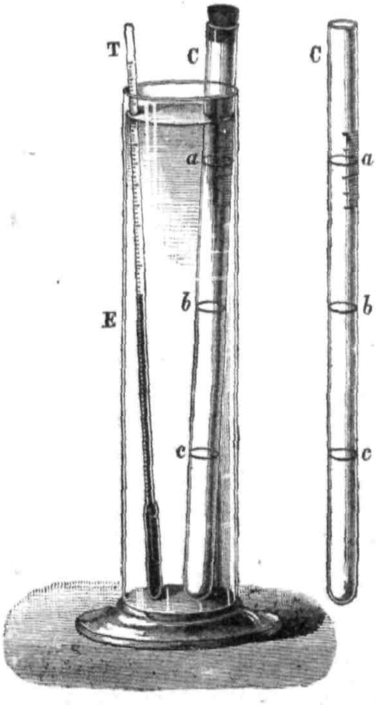


Fig. 82.

capsule avec de l'éther qu'on ajoute dans le tube, en bouchant celui-ci de manière à retarder l'écoulement. Lorsque la matière a été traitée deux fois par l'éther, on la broie dans le tube même avec une baguette et on l'épuise encore une fois. La cap-

sule contenant la solution éthérée est placée sur un bain de sable chaud, mais non allumé; on termine la dessiccation à l'étuve.

On peut aussi se servir du *lactobutyromètre de Marchand* (fig. 82) pour déterminer la proportion de beurre dans le lait. Cet instrument est basé sur la propriété que possède le lait alcalinisé d'abandonner toute sa matière grasse à l'éther; l'addition d'alcool facilite la séparation de la matière grasse, que l'on mesure à la partie supérieure du tube.

Le lactobutyromètre est un tube en verre de 11 millimètres de diamètre, qui est fermé à sa partie inférieure. Il possède une capacité totale de 40 centimètres cubes et est divisé, à partir de sa base, en trois parties de 10 centimètres cubes chacune. Le dernier espace de 10 centimètres cubes est divisé en centimètres cubes et la portion supérieure porte en outre une graduation en dixièmes de centimètre cube.

On fait un dosage de beurre de la manière suivante : On mesure 10 centimètres cubes de lait en remplissant le tube jusqu'au premier trait et on ajoute une goutte de soude caustique à 36°. On agite et on verse dans la seconde partie du tube un volume semblable d'éther ; on agite une seconde fois, puis on achève de remplir le tube en ajoutant 10 centimètres cubes d'alcool à 90°. On mélange de nouveau le contenu du tube, que l'on bouche bien et que l'on place avec un thermomètre dans un bain-marie haut, qui accompagne l'appareil et que l'on maintient au voisinage de 43°. La couche butyreuse se sépare à la surface ; au bout de 20 minutes on peut faire la lecture. M. Marchand a observé que le liquide retient, pour 10 centimètres cubes de lait, une proportion constante de beurre qui est de 0gr,126 ; on devra l'ajouter au volume que l'on aura lu sur le tube.

L'auteur de ce procédé a dressé une table qui évite les calculs et donne, par une simple lecture, la proportion du beurre pour 100. On peut aisément se passer de cette table et calculer la richesse du lait en matière grasse en se servant de la formule de M. Marchand :

$$x = 12.6 + n \times 2^{gr},33.$$

x donne la quantité de beurre dans un litre de lait ; 12,6 représente la quantité de beurre restant dans le liquide aqueux, et 2gr,33 le poids de beurre correspondant à une division de l'instrument ; n exprime le nombre de divisions lues sur l'instrument.

Cet essai est rapide et donne des résultats approchés. En lisant zéro après un dosage avec cet instrument, on trouverait, par le calcul, encore 12,6 de beurre par litre ; cette quantité est beaucoup trop faible pour correspondre à un lait de bonne qualité, il sera inutile d'en tenir compte.

Citons aussi le lactoscope de Donné (fig. 83), qui permet d'obtenir dans la pratique des indications approximatives. Sa construction repose sur l'opacité du lait, qui est d'autant plus grande que le lait est plus riche. L'instrument se compose d'une lunette qui porte deux glaces parallèles. On peut remplir de lait l'espace compris entre ces glaces ; l'une des glaces est fixe, l'autre mobile, montée sur un pas de vis fin. Un tour entier correspond à une épaisseur de 1 millimètre. L'oculaire porte 50 divisions représentant les degrés. Chaque division correspond, comme on voit, à $\frac{1}{100}$ de millimètre.

On verse du lait dans l'appareil, qu'on prend à la main et qu'on tient entre l'œil et une bougie allumée placée à un mètre. L'observation se fait dans l'obscurité. On éloignera ou rapprochera les glaces jusqu'à ce que l'on n'aperçoive plus nettement

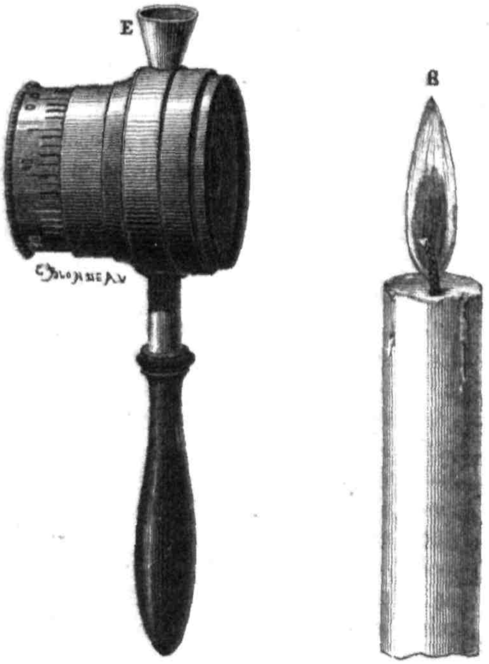


Fig. 83.

la bougie. Il faudra rapprocher les glaces d'autant plus que le lait sera plus riche. Un lait de bonne qualité marque en général 30° au lactoscope.

L'appareil de M. Soxhlet (fig. 84), basé sur les densités différentes que possèdent les solutions de matières grasses dans l'éther, suivant la richesse de la solution éthérée en matière grasse, peut donner rapidement des résultats exacts.

Le lait qui servira à l'analyse sera agité et amené par immersion dans l'eau à la température de 17°,5.

On mesurera 200 centimètres cubes de ce lait, que l'on versera dans une bouteille de 300 centimètres cubes. On prendra de même 10 centimètres cubes de solution de potasse, on agitera fortement et on versera dans le même flacon 60 centimètres cubes d'éther aqueux.

La bouteille est bouchée avec un bouchon de caoutchouc; on l'agite vivement pendant une demi-minute et on la place dans un vase de 4 litres rempli d'eau à 17°,5; on continue, dans l'espace d'un quart d'heure, à donner deux ou trois secousses verticales, puis on laisse reposer un quart d'heure. On observe si la solution, qui s'est rassemblée à la partie supérieure, est parfaitement limpide; il est inutile que la totalité de l'éther soit réunie, il suffit d'en avoir un volume suffisant

pour remplir le tube aréométrique B. Si le lait est très riche en beurre, la solution éthérée ne se réunira pas au bout d'un quart d'heure ; il faudra alors incliner la bouteille afin de diminuer le chemin que les gouttelettes auront à parcourir pour se rendre à la surface.

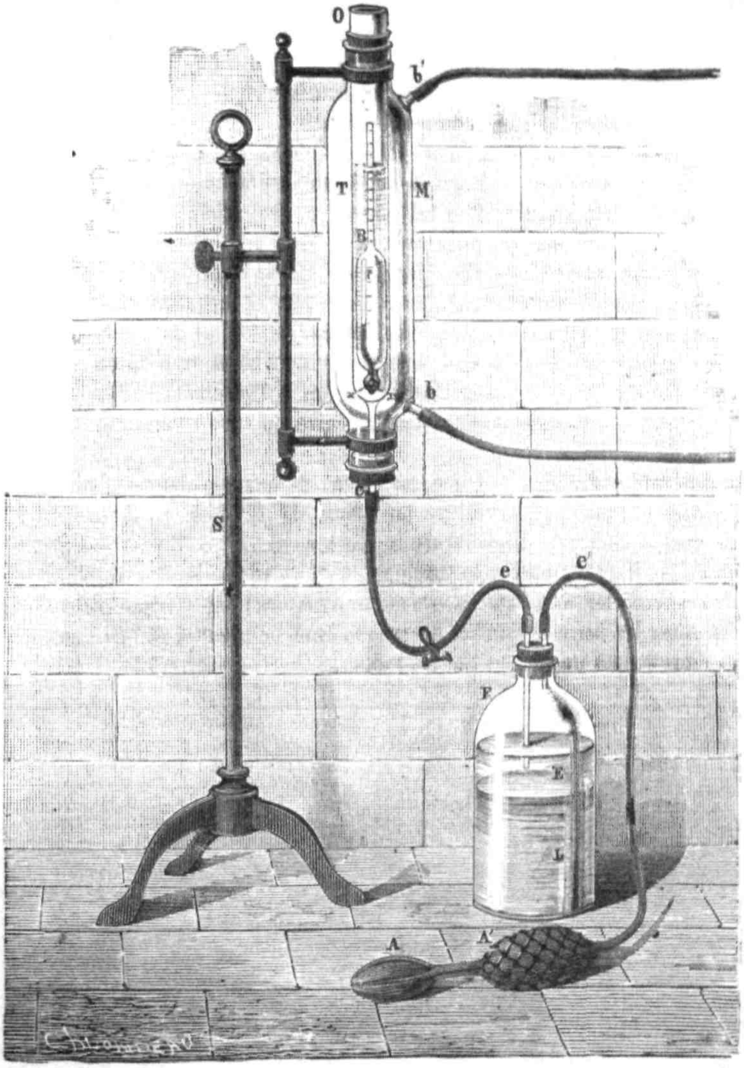


Fig. 84.

L'appareil avec lequel on prendra la densité de la solution éthérée comprend un réfrigérant monté sur un support; la pince qui retient le réfrigérant est mobile autour d'un axe horizontal et peut aussi s'élever et s'abaisser sur le support. Le réfrigérant porte au centre un tube qui est de 2 millimètres plus large que le flot-

teur de l'aréomètre qu'il recevra; la partie inférieure du tube est étirée et porte trois petites pointes en verre qui empêchent l'aréomètre d'obstruer cet orifice; la partie supérieure de ce tube est bouchée au liège. L'aréomètre est divisé de 43 à 66, ces degrés correspondent aux densités de 0,743 à 0,766 prises à 17°,5; on trouve à l'intérieur de cet instrument un thermomètre gradué en $\frac{1}{5}$ de degré et sur lequel on peut apprécier le $\frac{1}{10}$ de degré.

L'extrémité du tube du réfrigérant est munie d'un tube de caoutchouc avec une pince; ce tube porte deux tubes en verre coudés à angle droit, reliés par un bouchon E qui s'adapte bien sur le col de la bouteille.

Avant de prendre la densité de la solution éthérée on remplit le réfrigérant, par aspiration, avec de l'eau à 17°,5, puis on réunit les deux orifices de ce réfrigérant au moyen du caoutchouc et d'un tube de verre. On débouche la bouteille et on place le bouchon E avec ces deux tubes, le tube le plus long *d* plonge dans la couche d'éther presque jusqu'au niveau du liquide inférieur. Après avoir mis la poire de caoutchouc en place et soulevé légèrement le bouchon du tube B, on desserre la pince et, au moyen de la poire, on chasse l'éther dans le tube B, puis on resserre la pince et on rebouche le tube B. Au bout de deux minutes l'équilibre de température est établi; on peut faire la lecture à l'aréomètre en inclinant l'appareil de manière à ce qu'il occupe bien le centre du tube et en observant la ligne médiane du ménisque.

Il sera nécessaire de faire une correction de température en ajoutant 1 degré pour chaque degré de température au-dessus de 17°,5 et en retranchant 1 degré pour chaque degré de température au-dessous de 17°,5. On tiendra compte des fractions de degré; si on lit, par exemple, 59°,6 à 16°,9, le degré vrai sera 59°. On pourra se reporter à la table que nous transcrivons; on trouvera dans la colonne des densités les derniers chiffres de cette densité, le premier étant supprimé; ainsi 44,5 représentera une densité de 0,7445.

Table donnant la proportion, pour 100, de beurre dans le lait, d'après la densité de la solution d'éther prise à 17°,5.

Densité	Beurre p. 100	Densité	Beurre p. 100	Densité	Beurre p. 100	Densité	Beurre p. 100	Densité	Beurre p. 100	Densité	Beurre p. 100
43	2,07	**47**	2,52	**51**	3,00	**55**	3,49	**59**	4,03	**63**	4,63
43,1	2,08	47,1	2,54	51,1	3,01	55,1	3,51	59,1	4,04	63,1	4,64
43,2	2,09	47,2	2,55	51,2	3,03	55,2	3,52	59,2	4,06	63,2	4,66
43,3	2,10	47,3	2,56	51,3	3,04	55,3	3,53	59,3	4,07	63,3	4,67
43,4	2,11	47,4	2,57	51,4	3,05	55,4	3,55	59,4	4,09	63,4	4,69
43,5	2,12	47,5	2,58	51,5	3,06	55,5	3,56	59,5	4,11	63,5	4,70
43,6	2,13	47,6	2,60	51,6	3,08	55,6	3,57	59,6	4,12	63,6	4,71
43,7	2,14	47,7	2,61	51,7	3,09	55,7	3,59	59,7	4,14	63,7	4,73
43,8	2,16	47,8	2,62	51,8	3,10	55,8	3,60	59,8	4,15	63,8	4,77
43,9	2,17	47,9	2,63	51,9	3,11	55,9	3,61	59,9	4,16	63,9	4,75
44	2,18	**48**	2,64	**52**	3,12	**56**	3,63	**60**	4,18	**64**	4,79
44,1	2,19	48,1	2,66	52,1	3,14	56,1	3,64	60,1	4,19	64,1	4,80
44,2	2,20	48,2	2,67	52,2	3,15	56,2	3,65	60,2	4,20	64,2	4,82
44,3	2,22	48,3	2,68	52,3	3,16	56,3	3,67	60,3	4,21	64,3	4,84
44,4	2,23	48,4	2,70	52,4	3,17	56,4	3,68	60,4	4,23	64,4	4,85
44,5	2,24	48,5	2,71	52,5	3,18	56,5	3,69	60,5	4,24	64,5	4,87
44,6	2,25	48,6	2,72	52,6	3,20	56,6	3,71	60,6	4,26	64,6	4,88
44,7	2,26	48,7	2,73	52,7	3,21	56,7	3,72	60,7	4,27	64,7	4,90
44,8	2,27	48,8	2,74	52,8	3,22	56,8	3,73	60,8	4,29	64,8	4,92
44,9	2,28	48,9	2,75	52,9	3,23	56,9	3,74	60,9	4,30	64,9	4,93
45	2,30	**49**	2,76	**53**	3,25	**57**	3,75	**61**	4,32	**65**	4,95
45,1	2,31	49,1	2,77	53,1	3,26	57,1	3,76	61,1	4,33	65,1	4,97
45,2	2,32	49,2	2,78	53,2	3,27	57,2	3,78	61,2	4,35	65,2	4,98
45,3	2,33	49,3	2,79	53,3	3,28	57,3	3,80	61,3	4,36	65,3	5,00
45,4	2,34	49,4	2,80	53,4	3,29	57,4	3,81	61,4	4,37	65,4	5,02
45,5	2,35	49,5	2,81	53,5	3,30	57,5	3,82	61,5	4,39	65,5	5,04
45,6	2,36	49,6	2,83	53,6	3,31	57,6	3,84	61,6	4,40	65,6	5,05
45,7	2,37	49,7	2,84	53,7	3,33	57,7	3,85	61,7	4,42	65,7	5,07
45,8	2,38	49,8	2,86	53,8	3,34	57,8	3,87	61,8	4,44	65,8	5,09
45,9	2,39	49,9	2,87	53,9	3,35	57,9	3,88	61,9	4,46	65,9	5,11
46	2,40	**50**	2,88	**54**	3,37	**58**	3,90	**62**	4,47	**66**	5,12
46,1	2,42	50,1	2,90	54,1	3,38	58,1	3,91	62,1	4,48	»	»
46,2	2,43	50,2	2,91	54,2	3,39	58,2	3,92	62,2	4,50	»	»
46,3	2,44	50,3	2,92	54,3	3,40	58,3	3,93	62,3	4,52	»	»
46,4	2,45	50,4	2,93	54,4	3,41	58,4	3,95	62,4	4,53	»	»
46,5	2,46	50,5	2,94	54,5	3,43	58,5	3,96	62,5	4,55	»	»
46,6	2,47	50,6	2,96	54,6	3,45	58,6	3,98	62,6	4,56	»	»
46,7	2,49	50,7	2,97	54,7	3,46	58,7	3,99	62,7	4,58	»	»
46,8	2,50	50,8	2,98	54,8	3,47	58,8	4,01	62,8	4,59	»	»
46,9	2,51	50,9	2,99	54,9	3,48	58,9	4,02	62,9	4,61	»	»

L'appareil sera lavé, après l'usage, avec de l'éther ordinaire; on le dessèche en bouchant la bouteille et faisant passer un courant d'air dans le tube B.

Préparation de la solution de potasse. — On fait usage d'une solution de po-

tasse d'une densité de 1,26. On l'obtient en dissolvant 400 grammes de potasse caustique dans 500 centimètres cubes d'eau et en complétant à un litre après refroidissement.

Préparation de l'éther aqueux. — On agite de l'éther avec deux dixièmes de son volume d'eau et on sépare ensuite l'éther.

§ 5. — DOSAGE DU SUCRE DE LAIT.

On ajoute à 20 centimètres cubes de lait 60 à 70 centimètres cubes d'eau distillée et 3 centimètres cubes de sous-acétate de plomb à 32° Baumé. On amène le volume à 100 centimètres cubes dans un ballon jaugé, on agite et on filtre; dans cette liqueur on dose la lactine par 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling, en opérant par décoloration. On prend le titre de la liqueur de Fehling avec une solution contenant 1 pour 100 de sucre de lait pur et sec.

Le saccharimètre peut aussi servir pour le dosage du sucre dans le lait. On précipite 100 centimètres cubes de lait par 10 centimètres cubes de sous-acétate de plomb; on filtre de manière à avoir un liquide bien limpide que l'on introduit dans un tube de 20 centimètres. On augmente de $\frac{1}{10}$ le résultat observé.

M. Poggiale a donné la proportion suivante, qui fait connaître la quantité de sucre dans un litre de lait :

$$100^{\circ} : 201^{gr},90 :: d : x.$$

La déviation produite par un litre d'eau renfermant $201^{gr},9$ de sucre de lait est de 100°; *d* représente le nombre de degrés observés au saccharimètre de Soleil. C'est avec cet instrument que M. Poggiale a fait ses observations et établi cette proportion. Le lait qui ne marque pas 20° au saccharimètre peut être considéré comme additionné d'eau.

On fait plus généralement usage aujourd'hui du saccharimètre à pénombre de Laurent; le calcul que nous venons d'indiquer ne serait plus exact. On admettra dans ce cas, avec M. Esbach, que pour les laits de vache et de chèvre 1 degré saccharimétrique correspond à $1^{gr},955$ de lactine.

§ 6. — DOSAGE DE LA CASÉINE, DE L'ALBUMINE ET DES CENDRES.

Dosage de la caséine. — On mesure 25 centimètres cubes de lait, que l'on étend de 11 fois son volume d'eau; on ajoute goutte à goutte de l'acide acétique jusqu'à coagulation. On prépare un filtre taré sur lequel on jette la caséine, on la lave avec un peu d'eau, puis à l'éther. Après ce traitement à l'éther, la caséine se rassemble bien; on la détache du filtre et on la place dans un appareil à épuisement. L'épuisement à l'éther terminé, on replace la caséine dans le filtre, on dessèche et on pèse.

Dosage de l'albumine. — Le liquide filtré après la séparation de la caséine renferme toute l'albumine; on la coagule par l'ébullition, on la reçoit sur un filtre taré, on la lave, la dessèche et la pèse.

Dosage des cendres. — On évapore 20 centimètres cubes de lait et on incinère le résidu au moufle.

§ 7. — RECHERCHES DES MATIÈRES EMPLOYÉES A LA CONSERVATION DU LAIT.

Le procédé le plus généralement employé pour empêcher l'altération du lait est l'ébullition. On place les bidons de lait dans un grand bain-marie que l'on porte à l'ébullition; le lait est refroidi ensuite et livré au consommateur. On conserve aussi le lait par le froid, et on profite généralement de la fraîcheur des nuits pour en effectuer le transport. Ces moyens de conservation n'introduisent aucune substance étrangère dans le lait; mais on a souvent recours à l'emploi d'agents chimiques, comme le bicarbonate de soude, l'acide salicylique, le borax.

Bicarbonate de soude. — On recherche l'addition du bicarbonate de soude dans le lait en ajoutant à ce dernier son volume d'alcool à 40°, que l'on aura au préalable distillé sur de la magnésie pour lui enlever toute acidité. La caséine se précipite dans ces conditions; on filtre et, dans le cas de l'addition de bicarbonate, le liquide filtré possède une réaction alcaline et donne par évaporation un liquide qui fait effervescence avec les acides. On peut faire l'essai comparatif avec du lait pur.

On peut encore rechercher le bicarbonate dans les cendres, dont la proportion est augmentée considérablement.

Recherche et dosage de l'acide salicylique. — Pour rechercher l'acide salicylique, on prendra 100 centimètres cubes de lait et autant d'eau chauffée à 60°; on verse dans ce mélange 5 gouttes d'acide acétique et une quantité égale de nitrate mercurique, afin de précipiter entièrement les matières albuminoïdes. On filtre et on agite la solution filtrée avec de l'éther; dans cet éther décanté, on caractérise l'acide salicylique par le perchlorure de fer étendu, comme nous l'avons indiqué pour le vin et la bière.

Le dosage de l'acide salicylique se fait sur 200 centimètres cubes de lait auquel on ajoute un volume semblable d'eau. On chauffe le tout à 60° et on coagule par l'acide acétique et le nitrate mercurique.

On agite avec 100 centimètres cubes d'éther pur, on décante la partie aqueuse, que l'on traite une seconde fois par un volume semblable d'éther. On réunit la solution éthérée, que l'on lave une ou deux fois avec un peu d'eau, on la filtre sur un filtre sec recouvert d'une plaque de verre et on recueille dans un vase en verre à large surface; on la laisse ensuite évaporer à l'air.

Le résidu d'évaporation de l'éther renferme tout l'acide salicylique mélangé d'un peu d'acide acétique et d'acide butyrique dont on le débarrasse en plaçant la capsule pendant quelques heures à l'étuve à 100°. L'acide salicylique peut alors être pesé ou titré au moyen d'une solution alcaline d'un titre connu.

Recherche du borax. — On opérera sur les cendres de 100 centimètres cubes de lait, comme nous l'avons dit pour la bière, en provoquant un dégagement de fluorure de bore.

§ 8. — RECHERCHE DES ALTÉRATIONS DU LAIT.

Le lait s'altère rapidement sous l'influence de la chaleur et du temps, et surtout par les temps orageux. L'altération du lait peut aussi avoir pour cause le développement d'organismes microscopiques spéciaux, comme le *vibrio cyanogenus*, qui communique au lait une teinte bleue, et le *vibrio xanthogenus*, que l'on trouve dans le lait jaune. L'examen au microscope permettra de reconnaître ces organismes.

Les vaches atteintes de la *cocotte* produisent un lait qui présente à l'examen microscopique des amas muqueux et purulents. Si l'on ajoute à ce lait moitié de son volume d'ammoniaque concentrée et que l'on agite, on voit se former au bout de quelques minutes des grumeaux reliés par une matière filante.

On recherchera aussi le pus, qui se montre au microscope avec une surface pointillée, des bords inégaux et toujours plusieurs noyaux au centre des globules. Ils se dissolvent dans une solution de soude caustique et sont insolubles dans l'éther. L'examen au microscope permettra de voir cette solubilité.

La présence du sang sera caractérisée par la teinte rosée que prendra le lait; on retrouvera les globules sanguins au microscope.

§ 9. — FALSIFICATIONS DU LAIT.

Les falsifications du lait qu'on pratique le plus fréquemment sont le *mouillage* et l'*écrémage*.

On peut constater ces fraudes en prenant la densité du lait au moyen du lactodensimètre, en déterminant au crémomètre la proportion de crème et en reprenant, après écrémage, la densité du lait. Une simple lecture sur l'échelle du lactodensimètre indique l'addition d'eau ou l'écrémage.

Cet essai rapide est à la portée de tout le monde; mais il est loin de donner des résultats assez satisfaisants pour permettre de conclure avec certitude à la fraude, surtout lorsque la crème se sépare difficilement, comme c'est quelquefois le cas.

La dégustation donnera de bonnes indications.

L'addition d'eau abaisse le taux des matières fixes; l'extrait sec du lait sera par conséquent moins élevé pour un lait qui a été additionné d'eau. La proportion de cet extrait permettra de calculer avec une assez grande certitude la quantité d'eau ajoutée, en établissant la proportion que nous avons indiquée à propos de l'extrait sec du lait normal. Le dosage du sucre de lait est également à recommander. Cet élément, étant assez constant dans le lait, peut servir à découvrir l'addition d'eau.

Prélèvement de l'échantillon. — Le lait destiné à la vente est ordinairement contenu dans des boîtes en fer-blanc, pleines ou entamées, dans des terrines, dans

des chaudrons. Lorsque la quantité de liquide contenue dans ces vases permet de remuer vivement le liquide sans le faire déborder, on peut se contenter d'agiter pendant quelque temps avec une grande cuiller ou avec une petite casserole, de manière à rendre le lait parfaitement homogène. Lorsque les dimensions du vase ne permettent pas d'opérer le mélange de cette manière (et c'est le cas des boîtes à lait pleines), il faut avoir recours à un transvasement répété. A cet effet on verse le contenu de la boîte dans un vase pouvant le contenir entièrement; on renverse dans la boîte et on opère un second, puis un troisième transvasement.

L'homogénéité du lait étant obtenue par ces opérations préliminaires, on prélève l'échantillon. Une bouteille de 1 litre de capacité, parfaitement nettoyée et séchée, est remplie avec ce lait; elle est fermée au moyen d'un bouchon de liège et revêtue d'un scellé accompagné d'une étiquette indicative et immédiatement transportée au laboratoire.

2° *Analyse de l'échantillon.* — Le lait étant arrivé au laboratoire, on vérifie, dès l'arrivée, si les scellés sont intacts. Chaque échantillon reçoit son étiquette portant un numéro qui est inscrit également sur la pancarte. — On procède alors, sans retard, à l'analyse du lait. On secoue fortement la bouteille, on la débouche et on transvase le contenu à deux reprises dans des verres à précipiter afin d'obtenir un mélange parfait; le lait est introduit dans une éprouvette dans laquelle on plonge le lactodensimètre de Quévenne et Bouchardat. On lit au point d'affleurement la densité du lait exprimée en millièmes. Ce densimètre est gradué de manière à marquer 0 dans l'eau pure qui pèse 1000 grammes par litre. Si, plongé dans le lait, il donne par exemple 33, cela veut dire que le litre du lait examiné pèse 1033 grammes. — En même temps que la densité on prend la température, afin de pouvoir ramener, à l'aide d'une table dressée à cet effet, la densité à ce qu'elle serait à la température moyenne de 15°.

La densité d'un lait donne des indications très utiles, insuffisantes cependant pour apprécier avec certitude la qualité de ce lait; aussi a-t-il été décidé qu'on ne s'en rapporterait dans cette appréciation qu'à l'analyse chimique. Si la densité est très faible, elle fait soupçonner dans ce lait l'addition d'eau; si elle est très forte, elle peut conduire à penser que l'élément léger du lait, le beurre, a été partiellement enlevé, c'est-à-dire qu'il y a eu écrémage.

Détermination de la matière fixe. — La composition chimique du lait se détermine de la manière suivante : 10 centimètres cubes de lait sont placés dans une capsule en porcelaine, à fond plat, et exposés à une température de 95° jusqu'à ce que le poids ne varie plus.

Il est indispensable d'employer des capsules à fond plat, afin que la matière soit placée sous une faible épaisseur qui permette une dessiccation uniforme, qu'on obtient ainsi plus rapide et plus complète.

La capsule porte un numéro correspondant à celui que porte le lait soumis à l'analyse; elle est préalablement pesée à une balance donnant le poids à 1/2 centigramme près.

On a ainsi la matière sèche du lait, c'est-à-dire la somme des matières fixes contenues dans 10 centimètres cubes du lait.

Il est à recommander, dans cette opération, de ne pas dépasser la température de 100° et surtout de ne pas la prolonger au delà de ce qui est nécessaire pour la dessiccation complète, car on a constaté que, si l'on exagère l'action de la température, il y a une légère augmentation du poids de la matière fixe, augmentation qu'on attribue à une oxydation. La matière fixe du lait a un aspect particulier; il est facile, en l'examinant, de s'apercevoir s'il y a eu addition, dans le lait, de substances étrangères telles que gomme, amidon, fécule, sirops de glucose, etc., substances qui donnent à la matière fixe une apparence bien différente de celle que donne le lait normal.

Détermination de la matière grasse. — La matière grasse, le beurre, se détermine de la manière suivante : Le résidu sec de 10 centimètres cubes de lait, obtenu comme il vient d'être dit, est détaché de la capsule au moyen d'une petite spatule en fer et introduit dans un tube à déplacement, contenant de l'amiante à sa partie inférieure. La capsule est lavée à plusieurs reprises avec de l'éther qu'on introduit dans le tube et qu'on laisse séjourner pendant plusieurs heures sur la matière contenue dans le tube. Après deux opérations semblables la plus grande partie du beurre est enlevée. Il en reste cependant des traces qu'on enlève en broyant la matière, dans le tube même, avec une baguette de verre et en épuisant de nouveau par l'éther. L'éther chargé de beurre est reçu dans une capsule numérotée et préalablement tarée : on laisse d'abord l'éther s'évaporer à l'air; on porte alors la capsule à l'étuve à 100° pendant 1 à 2 heures et on la pèse. L'augmentation de poids représente le beurre. Ici encore il faut se garder, par les raisons énoncées plus haut, de prolonger outre mesure l'action de la température.

Détermination de la lactine. — La réaction que l'on doit employer de préférence pour doser le sucre de lait est basée sur la propriété que possède ce sucre de ramener, dans certaines conditions, les sels de cuivre au minimum d'oxydation. — La quantité de sel de cuivre réduite est proportionnelle à la quantité de sucre de lait. La liqueur de Fehling, tartrate double de potasse et de cuivre, est d'un emploi très commode. On détermine d'abord son titre, c'est-à-dire on établit par l'expérience combien il faut de sucre de lait pur pour réduire un volume donné de liqueur cuivrique. L'indice de la fin de la réaction est la disparition de la couleur bleue propre aux sels de cuivre. On prend alors un volume connu du lait à analyser, on l'étend, pour obtenir une réaction plus nette, de deux fois son volume d'eau pure et on détermine, comme précédemment, la quantité de cette liqueur qui réduit le volume constant de liqueur cuivrique. Un simple calcul de proportion permet d'obtenir, avec une grande exactitude, la quantité de lactine contenue dans le lait.

Il est à remarquer que la réaction n'est nullement gênée par la présence des autres éléments du lait, caséine, albumine, beurre.

On peut employer une autre méthode pour doser la lactine, qui donne des résultats suffisamment approchés et qui est d'une exécution plus rapide. Elle est basée sur l'action du sucre de lait sur la lumière polarisée. On dose ainsi le sucre de lait par la saccharimétrie, comme on dose le sucre de canne.

100 centimètres cubes de lait sont introduits dans un flacon avec 5 grammes de sous-acétate de plomb en poudre; on bouche et on agite fortement. Le lait se caille

immédiatement ; on le jette sur un filtre et on obtient un liquide clair, débarrassé du beurre et des matières albuminoïdes et renfermant le sucre de lait. Ce liquide est examiné au polarimètre, comme le serait une solution de sucre de canne, et l'on obtient une déviation qui est proportionnelle à la quantité de lactine existant dans le lait.

Pour déterminer la quantité de lactine du lait qui correspond à chaque division du polarimètre, on a, une fois pour toutes, fait cette détermination avec un lait dont la lactine était préalablement dosée avec soin par la liqueur cuivrique ; cette méthode est à recommander.

Détermination des cendres. — 100 parties de lait sont évaporées dans une capsule de platine tarée. On incinère le résidu sec et on obtient ainsi la matière minérale.

La *caséine* et l'*albumine* réunis s'obtiennent par différence, en retranchant du poids de la matière fixe la somme des poids des éléments dosés comme il est dit plus haut.

Si on veut les déterminer directement, on évapore à sec 10 centimètres cubes de lait, on détache soigneusement la matière et on introduit dans le tube à doser l'azote en employant les précautions ordinaires ; l'azote multiplié par le coefficient 6,25 donne la somme des matières protéiques.

D'après les analyses faites au laboratoire municipal de Paris, le lait entier normal donne un extrait sec qui renferme au minimum 23 pour 100 de son poids de beurre et au maximum 77 pour 100 d'autres matières, comme le sucre, la caséine, l'albumine et les sels. Quand l'extrait renfermera 21 pour 100 ou moins de matière grasse, on peut conclure à l'écrémage ; on trouvera dans ce cas 79 pour 100 ou plus d'autres matières sèches.

On a quelquefois constaté dans le lait l'addition de sucre de canne ou de glucose, de fécule, de gomme, de dextrine, de gélatine, de matières colorantes diverses, de matières grasses étrangères et de substance cérébrale.

La plupart des matières minérales que l'on ajoute quelquefois au lait sont plus denses que ce dernier, et quand elles sont insolubles, elles se déposent par le repos. En séparant la partie inférieure dans laquelle le dépôt est concentré, on peut l'examiner isolément.

Sucre de canne ou glucose. — Pour le rechercher on coagule le lait et, dans le liquide filtré, on ajoute de la levure, puis on observe s'il se produit une fermentation énergique dans le liquide maintenu à 25-30°.

Le sucre de lait fermenterait plus lentement dans les mêmes conditions. On dose le sucre par la liqueur de Fehling ou le polarimètre, avant ou après une interversion de quelques instants.

Recherche de la fécule. — On caractérise les matières amylacées par la coloration bleue qu'elles donnent avec l'eau iodée. On peut opérer sur le lait que l'on aura fait bouillir un instant avant l'essai. La réaction est plus sensible quand on coagule le lait par l'acide acétique et qu'on recherche la fécule avec l'eau iodée dans le sérum que l'on a séparé par filtration. Le microscope pourra donner de bonnes indications et mettre sur la voie de l'addition de farine de riz ou de décoction de son.

Gommes. — On a signalé la présence de gomme arabique dans le lait. Cette falsification est des plus rares, en raison du prix élevé de ce produit. On retrouve la gomme arabique dans le sérum en précipitant par l'alcool qui sépare de gros flocons d'un blanc mat. Le sérum du lait normal ne précipite presque pas par l'alcool.

On ajoute quelquefois aussi au lait, pour l'épaissir, de la gomme adragante; on la constate dans le sérum en ajoutant de l'alcool qui précipite des flocons blancs peu volumineux qui se réunissent en filaments.

Dextrine. — On retrouve la dextrine dans le sérum en précipitant par l'alcool. La dextrine se sépare, on la dissout dans un peu d'eau et on la caractérise par l'eau iodée; la solution passe au rouge vineux. On peut aussi la caractériser au polarimètre.

Les *œufs*, sous forme de blanc ou de jaune d'œuf, passent dans le sérum après que la caséine a été séparée par l'acide acétique et se coagulent par l'ébullition. Si l'on obtient un précipité peu abondant, il faudra doser l'albumine avant de conclure à la présence de l'albumine d'œuf.

La *gélatine* peut être précipitée par l'addition du tannin dans le sérum.

Les *matières colorantes* jaunes que l'on ajoute au lait sont reconnues de la manière suivante : on laisse cailler le lait, on le jette sur une toile; le liquide filtré est jaune ou jaunâtre quand on a ajouté une matière colorante.

On a observé l'addition d'*émulsions de graines oléagineuses* pour simuler le beurre. En chauffant le lait, les gouttes huileuses se rendent souvent à la surface. On recommande aussi de coaguler la caséine et de l'exposer sur un papier blanc; au bout de deux jours, le papier sera graissé si l'on a ajouté des matières grasses étrangères au lait. L'examen au microscope fait facilement reconnaître cette fraude.

La *matière cérébrale* a été ajoutée autrefois au lait pour imiter la crème; dans ce cas, celle-ci devient plus visqueuse et adhère aux parois du crémomètre. On observe au microscope des amas de cellules et des vaisseaux capillaires. La graisse de la cervelle renferme du phosphore; on la caractérise en épuisant la graisse par l'éther, qui enlève toute la matière grasse. L'odeur de cette graisse est déjà un indice. Pour rechercher le phosphore, on la mélange avec un fragment de potasse; on fond le tout et on calcine pour détruire la matière organique; on reprend le résidu par l'eau en ajoutant de l'acide nitrique. On trouve, dans cette solution filtrée, l'acide phosphorique par le nitromolybdate d'ammoniaque.

§ 10. — EXAMEN DE LA PRÉSURE

On mesure la force d'une présure liquide en observant la proportion de lait que cette présure peut coaguler dans l'espace de 40 minutes et à la température de 35°. M. Soxhlet, qui a fixé ces conditions, les a choisies pour se rapprocher des données de la pratique. A la station d'essais laitiers de Radon on opère de la façon suivante :

500 centimètres cubes de lait frais sont traités dans un vase à fond plat par $0^{cc},5$ de présure liquide (on mesure 5 centimètres cubes de présure du commerce que l'on amène à 100 centimètres cubes avec de l'eau distillée, et l'on prend 10 centi-

mètres cubes de cette solution). On opère à la température de 35 degrés. De cette manière on a une partie de présure liquide dans 1000 parties de lait.

On observe alors le temps nécessaire pour faire cailler le lait; dès que la masse commence à se rompre, on considère la réaction comme terminée.

Supposons que le temps ait été de $3^{min},55$; la quantité de lait coagulable en 40 minutes, temps pris pour point de repère, serait :

$$3,55 : 40 :: 1000 : x; \quad x = 11,268.$$

C'est-à-dire que la présure essayée serait capable de faire cailler 11,268 fois son poids de lait à la température de 35° en agissant pendant 40 minutes; son pouvoir est donc de 1 : 11,268.

CHAPITRE II

BEURRE

Le beurre est l'objet de nombreuses falsifications qui ont pour objet d'augmenter son poids au moyen de substances d'une moindre valeur. Il est aussi fréquemment additionné de matières destinées à masquer sa mauvaise qualité ou à empêcher sa fermentation. Quand les matières ayant ce dernier effet ont des propriétés nuisibles à la santé, leur addition doit être interdite et constitue une véritable fraude.

D'autres pratiques consistent à préparer le beurre pur de telle sorte qu'il retienne le plus possible d'eau ou de petit-lait et que son poids se trouve ainsi plus considérable. A proprement parler ce n'est pas là une fraude, en ce sens qu'il n'y a pas addition de substance étrangère, mais les produits ainsi préparés doivent être regardés comme de qualité inférieure et subir une dépréciation sur les marchés.

Souvent aussi on ajoute au beurre des colorants pour lui donner une apparence plus avantageuse. Quand la substance employée à cet effet est inoffensive, cette addition est tolérée.

Avant d'examiner les additions dont le beurre est l'objet et dont la principale consiste à y introduire des graisses de qualité inférieure, qu'on désigne ordinairement sous le nom de margarines, nous parlerons de la composition du beurre naturel et des procédés analytiques à lui appliquer.

Le beurre pur a une composition et des qualités très variables suivant le mode de fabrication, la race, l'âge des animaux qui l'ont produit, leur nourriture. Il est essentiellement formé d'une matière grasse neutre, dont M. Chevreul a fait connaître la composition, abstraction faite de l'eau et du petit-lait qui l'accompagnent toujours.

M. A. Winter Blyth a indiqué comme moyenne de la matière grasse du beurre les chiffres suivants :

Trioléine	42,2	pour 100
Tristéarine et tripalmitine	50,0	—
Tributyrine	7,7	—
Tricaproïne et tricaprylîne	0,1	—

Il y a également des traces d'acides myristique et arachidique.

Cette composition de la matière grasse du beurre, et spécialement la présence de

la butyrine qui ne se trouve pas dans les autres graisses animales ou végétales, constitue un caractère précieux pour la recherche des additions frauduleuses dont le beurre est l'objet.

§ 1. — ANALYSE D'UN BEURRE

Avant de procéder à l'étude des falsifications, nous donnons les procédés ordinairement employés pour le dosage des éléments qui entrent dans la constitution d'un beurre naturel et qui sont, par ordre d'importance :

La matière grasse;
L'eau;
La caséine;
La lactine;
Les matières minérales.

Ces diverses substances ne sont pas en proportions invariables, elles sont au contraire loin d'être constantes; mais les chiffres qui les expriment sont compris entre certaines limites et ne s'éloignent généralement que peu des suivants :

Eau	10	à	15	pour 100
Caséine.	1	à	3	—
Lactine.	0,2	à	0,5	—
Cendres.	0,10	à	0,20	—
Matière grasse	80	à	90	—

Dosage de l'eau. — L'eau est ordinairement dosée par évaporation; mais on ne doit pas oublier que, recouverte d'une couche de graisse qui entrave sa volatilisation, elle est très lente à partir et qu'il faut par suite prolonger le chauffage. On opère sur 10 à 20 grammes de beurre qu'on place dans une capsule de porcelaine à fond plat. On chauffe dans une étuve maintenue à 100° ou au bain-marie, en agitant de temps en temps pour faciliter le départ de l'eau, et on continue le chauffage jusqu'à cessation de perte de poids, ce qui dure de 1 à 2 jours; la différence donne l'humidité.

On peut encore opérer en mesurant directement en volume la quantité d'eau, après avoir liquéfié la matière grasse et provoqué sa séparation avec l'eau. On dissout 10 grammes de beurre dans 30 centimètres cubes de pétrole (densité 0,69; point d'ébullition 80-110°). Le liquide aqueux se sépare et se réunit au fond, entraînant avec lui les matières en suspension, telles que la caséine. Au moyen d'un entonnoir à robinet, on le reçoit dans un tube divisé en dixièmes de centimètre cube; chaque division indique 1 pour 100 d'eau et d'impuretés.

Dosage des matières insolubles dans l'éther (lactine, caséine, cendres). — Pour déterminer ces matières, on commence par dessécher 20 grammes de beurre, qu'on épuise ensuite par l'éther pour enlever la matière grasse; on reçoit sur un petit

filtre taré en papier Berzelius; on dessèche les matières insolubles et on les pèse. On a ainsi la lactine, la caséine et les cendres (P); on calcine, et on pèse de nouveau : le poids trouvé P′ est celui des cendres. P — P′ indique les poids réunis de la lactine et de la caséine. On dose la première sur le résidu insoluble à l'éther, en reprenant par un peu d'eau chaude, ajoutant quelques gouttes de sous-acétate de plomb et amenant le volume du liquide à 10 centimètres cubes. On détermine la lactine au moyen de la liqueur de Fehling, comme nous l'avons dit pour le lait.

L'éther peut avantageusement être remplacé dans ces opérations par la benzine ou par l'éther de pétrole.

Détermination de la matière grasse. — On additionne les poids pour 100 d'eau, de matières insolubles dans l'éther, de cendres, et on les retranche de 100. On a ainsi la matière grasse par différence; mais il vaut mieux la doser directement en évaporant la solution éthérée.

Dosage du sel. — La conservation du beurre par l'addition de sel est très usitée; à côté de l'analyse du beurre naturel doit se placer celle du beurre salé. Le dosage du sel se fait comme s'il s'agissait de celui des matières minérales du beurre. Après avoir séché le beurre et enlevé la matière grasse par l'éther, le sel reste comme résidu insoluble. Après calcination on le retrouve avec les cendres; ces dernières étant en très petite quantité, on peut regarder comme sel l'ensemble des matières minérales. Si l'on voulait une plus grande précision, on ferait un dosage de chlore par l'azotate d'argent.

§ 2. — RECHERCHE ET DÉTERMINATION DES AGENTS CONSERVATEURS.

Les substances employées pour empêcher l'altération du beurre sont, outre le sel :

L'acide salicylique et le salicylate de soude;
Le borax et l'acide borique;
Le bicarbonate de soude;
Quelquefois le silicate de soude.

Les deux premiers ont surtout pour effet de s'opposer aux fermentations; les deux derniers sont plus spécialement destinés à saturer l'acide qui se forme dans le beurre et à masquer ainsi la rancidité.

Pour reconnaître ces substances il faut d'abord les séparer de la matière grasse; dans ce but on agite le beurre avec 5 ou 6 fois son volume d'eau chaude, qui dissout les substances ajoutées. L'acide salicylique cependant ne se sépare que lentement de la matière grasse, et il faut agiter à deux ou trois reprises avec l'eau chaude pour l'enlever en totalité.

Les liquides aqueux sont évaporés à un petit volume; on y recherche alors les substances ajoutées par les procédés usuels. L'acide salicylique se reconnaît par les mêmes procédés que ceux que nous avons employés pou [illegible]

Nous avons décrit, en parlant de la bière, la méthode que l'on peut suivre pour constater la présence de l'acide borique, qu'on transforme en fluorure de bore.

La présence de notables quantités de sel de soude faisant effervescence caractérisera le bicarbonate de soude.

Enfin le silicate se reconnaîtra au dépôt de silice gélatineuse que donnera la solution concentrée quand on l'acidulera par de l'acide chlorhydrique.

§ 3. — RECHERCHE DES MATIÈRES COLORANTES.

Le beurre pur est souvent presque incolore, surtout celui préparé en hiver, lorsque les animaux sont nourris à l'étable avec des fourrages secs.

Ce beurre privé de couleur subit une dépréciation sur les marchés, malgré sa pureté. L'habitude fait qu'on préfère les beurres possédant la belle couleur jaune, qui est le plus souvent artificielle.

L'addition des matières étrangères incolores par elles-mêmes diminue encore la coloration du beurre. Les industriels cherchent par l'emploi du rocou, du safran, du curcuma, et des dérivés azoïques jaunes, à suppléer à cette absence de coloration. Le colorant le plus fréquemment employé est le *jaune gras* (solution de rocou dans l'huile de sésame), pur ou mélangé avec le curcuma ; sa puissance colorante est très grande, puisque 5 ou 6 gouttes suffisent pour un kilogramme de beurre. Ce mélange n'est pas dangereux, aussi est-il toléré.

Le beurre pur ne cède aucune trace de matière colorante à l'alcool faible tiède qu'on met en contact avec lui. Les matières colorantes ajoutées sont au contraire solubles dans l'alcool.

Voici comment on pratique l'essai : On place le beurre dans un tube à essai avec un volume égal d'alcool à 80° tiède et on agite vivement pendant un quart d'heure ; on laisse les liquides se séparer, on décante l'alcool et on l'évapore dans une capsule ; s'il n'y a pas de résidu coloré, le beurre n'a pas été additionné de matière colorante étrangère. Si le résidu est rouge brun, bleuissant par l'acide sulfurique, on se trouve en présence du rocou. Si la solution alcoolique est fluorescente, le résidu rouge brun, devenant brun par l'acide chlorhydrique et brun foncé par les alcalis, la matière colorante ajoutée est du curcuma. On reconnaît le safran par le précipité orangé qu'il donne avec le sous-acétate de plomb.

§ 4. — ADDITION DE SUBSTANCES DIVERSES.

On mélange quelquefois au beurre des matières n'ayant avec lui aucune ressemblance et qui constituent une fraude grossière facile à déceler. On a employé à cet effet :

De la farine ;
De l'amidon ;
De la pulpe de pommes de terre ;
Du fromage blanc, etc., etc.

En faisant fondre le beurre ces substances se séparent en même temps que l'eau; on peut les reconnaître facilement. Le microscope servira à reconnaître les matières amylacées. Nous n'insistons pas sur les moyens de se rendre compte de ces falsifications dont la constatation n'offre aucune difficulté.

On a aussi quelquefois trouvé dans le beurre des matières minérales, telles que :

L'argile;
La craie;
Le plâtre;
Le sulfate de baryte, etc.

En fondant le beurre ces substances, étant lourdes, tombent au fond du vase. On les reconnaîtra par les caractères chimiques de chacune d'elles.

Mais ces fraudes sont devenues peu fréquentes, elles sont trop grossières pour échapper à un examen même superficiel, et nous ne nous y arrêterons pas davantage.

FALSIFICATIONS PAR LE MÉLANGE D'AUTRES GRAISSES.

L'analogie de la composition, des propriétés physiques et chimiques qu'ont avec le beurre les graisses naturelles (suif, axonge, graisse d'oie, huiles) et des graisses spécialement travaillées dites margarine, beurre de margarine, etc. : le bon marché de ces dernières comparativement au beurre, leur abondance, les font employer sur une grande échelle par les fraudeurs pour former des mélanges destinés à imiter et à remplacer les beurres purs.

La similitude de composition de ces mélanges et du beurre naturel rend très difficile la reconnaissance de l'addition frauduleuse, surtout lorsque celle-ci n'atteint pas de grandes proportions.

Cependant un grand nombre de procédés ont été proposés. La plupart d'entre eux ne donnent que des indications vagues, permettant de soupçonner la présence de graisses étrangères dans les beurres incriminés et de faire regarder ces derniers comme de qualité inférieure, mais sans fournir une démonstration sur laquelle on puisse s'appuyer pour affirmer la fraude et pour en déterminer la nature et l'importance.

Nous aurons à nous occuper plus spécialement de l'addition de substances commerciales connues sous le nom général de *margarines* et qui sont obtenues avec les graisses de bœuf, de veau, de cochon, quelquefois additionnées d'huiles animales ou végétales. Ces produits sont ordinairement préparés de manière à les rapprocher du beurre, soit comme composition chimique, soit comme propriétés physiques et même comme goût et comme couleur. Aussi leur recherche offre-t-elle les plus grandes difficultés et leur présence ne peut-elle être affirmée, dans l'état actuel de nos connaissances, que lorsque leur proportion est très élevée.

De nombreux travaux ont été exécutés sur cette question. Sans nous dissimuler l'imperfection de la plupart des moyens proposés pour arriver à la constatation de ces fraudes, nous passerons en revue les différents procédés employés en adoptant la marche suivante :

Propriétés organoleptiques.
Propriétés physiques. — Densité, points de fusion et de solidification. — État moléculaire. — Solubilité. — Réfraction.
Recherche et dosage des acides gras fixes.
Recherche et dosage des acides gras volatils.

§ 5. — PROPRIÉTÉS ORGANOLEPTIQUES.

Nous ayons dit que la couleur ne pouvait donner aucune indication sur la pureté d'un beurre, puisque cette couleur est, même pour les beurres purs, souvent ajoutée artificiellement. Le goût et l'odeur donnent des indications qui peuvent être très utiles comme première appréciation; mais comme pour toutes les substances dont l'essai se base sur la dégustation, il faut une longue habitude et même une longue étude pour arriver à des résultats ayant quelque certitude. Un expert même très exercé peut quelquefois confondre un beurre naturel, mais mal préparé ou altéré, avec un beurre fraudé. Mais même ces erreurs étant mises à part, la dégustation ne donne pas une démonstration suffisante de la falsification.

On peut augmenter les différences d'odeur en employant les deux procédés suivants :

1° On fait fondre une petite quantité de beurre dans une capsule à bec et on place dans le liquide obtenu une mèche de coton qui repose dans le bec et que l'on allume. Lorsque la combustion a duré quelques minutes, on éteint la mèche en soufflant dessus et on flaire la fumée qui se dégage pendant quelques instants encore. Si le beurre contient de la margarine, on perçoit l'odeur de chandelle venant d'être éteinte, que n'émet pas le beurre s'il est pur. En faisant cette opération on peut encore, pour accentuer l'odeur, placer sur la mèche, au moment où on vient de l'éteindre, un tube à essai dans lequel se rendent les fumées. En flairant ce tube, l'odeur de suif brûlé est plus accentuée.

2° On distille un volume du beurre suspect avec 1 volume d'acide sulfurique et 2 volumes d'alcool, placés dans une petite cornue; on recueille une certaine quantité du produit, dont on prélève quelques gouttes qu'on évapore dans le creux de la main. Un beurre pur donne une odeur très pure d'éther butyrique et un beurre falsifié avec de la margarine donne celle de suif ranci.

Ces procédés très simples seraient recommandables s'ils donnaient des résultats avec des beurres contenant peu de margarine, mais leur sensibilité n'est pas très grande et ne permet pas d'apprécier l'importance de la falsification. Ils ne sont donc que qualificatifs, et même à ce titre on ne peut les considérer que comme donnant une première indication.

§ 6. — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Densité. — La densité des beurres ne peut pas donner d'indication bien précise sur leur pureté, car elle varie avec l'origine du beurre, et d'un autre côté les

graisses ajoutées peuvent avoir des densités très voisines. Le procédé employé pour la déterminer a aussi une influence sur les résultats obtenus.

Pour prendre la densité d'un beurre, il faut le fondre à une température donnée et opérer comme pour les huiles, en plongeant dans l'intérieur du beurre fondu un aréomètre très sensible; voici comment on peut opérer : On fait fondre dans un vase quelconque une quantité de beurre suffisante pour remplir une éprouvette en verre de 30 ou 40 millimètres de diamètre et de 30 centimètres de haut. Lorsque le beurre est fondu et que la mousse est tombée, on le verse dans l'éprouvette. Celle-ci est placée dans un bain-marie qu'on porte à l'ébullition. Lorsque le beurre a pris la température de 100°, ce que l'on constate avec un thermomètre sensible, on plonge l'aréomètre au milieu du liquide et on fait la lecture au moment où l'instrument est devenu stationnaire, après qu'on l'a enfoncé d'un ou deux millimètres au-dessous de son premier point d'arrêt.

Il faut avoir soin d'éviter que l'instrument ne touche les parois de l'éprouvette, ce qui déterminerait une adhérence pouvant occasionner des erreurs.

La densité du beurre déterminée par ce procédé ou par des procédés analogues varie :

D'après Beilstein,	de 0,864 à 0,866;	à 100°;
D'après Konings,	de 0,865 à 0,868;	à 100°;
D'après M. A. Riche,	de 0,867 à 0,870;	à 99°.

L'oléo-margarine marque	0,859 à 0,860.
Les graisses étrangères	0,860 à 0,861.

Ces chiffres sont donc assez voisins; s'ils étaient constants pour tous les beurres purs, ils permettraient néanmoins de reconnaître les fraudes; mais cette constance pour les uns et les autres n'est pas absolue. On a d'ailleurs préparé des margarines dans le but de rapprocher leur densité de celle des beurres naturels.

En se basant sur ces très petites différences, qui sont presque imperceptibles dans les mélanges, on a imaginé des appareils spéciaux portant le nom de margarimètres, et qui ont pour but de distinguer la proportion de margarine contenue dans les beurres. Ces instruments sont des aréomètres gradués de telle sorte qu'à 100° ils marquent 0 pour le beurre pur et 100 pour la margarine pure; on divise cet intervalle en 10 parties égales, chaque division correspond à 10 pour 100 de margarine.

M. A. Riche opère dans ses essais au margarimètre d'une façon un peu différente de celle que nous avons indiquée pour prendre la densité. L'instrument employé se compose, outre le margarimètre proprement dit, d'une chaudière en métal, d'un litre environ, surmontée d'un manchon également en métal. C'est dans ce manchon qu'on place l'éprouvette de verre qui doit contenir le beurre. On verse de l'eau dans la chaudière de façon à ce qu'elle ne soit pas tout à fait pleine, puis on chauffe. On fait fondre à part le beurre à essayer, environ 400 grammes, et lorsqu'il est bien fondu, on le décante dans l'éprouvette jusqu'à ce que son niveau supérieur arrive à 5 centimètres environ de l'ouverture de l'éprouvette.

Quand l'eau de la chaudière est en pleine ébullition, on plonge le margarimètre

dans le beurre en prenant les précautions ordinaires, et on fait la lecture au bout d'un quart d'heure environ, quand l'appareil est bien fixe et qu'il a bien pris la température. Chaque division indique 10 pour 100 de matière grasse étrangère ajoutée. Si on lit la division 3, il faut en conclure que le beurre contient $3 \times 10 = 30$ pour 100 de graisses étrangères.

Malheureusement les beurres purs ne marquent presque jamais 0, ils donnent quelquefois au margarimètre jusqu'à la 4e ou 5e division, accusant 40 à 50 pour 100 de margarine. Le margarimètre ne peut donc donner des indications certaines sur la nature du produit que quand celui-ci contient plus de 50 pour 100 de matière grasse étrangère, mais il ne peut même dans ce cas indiquer la proportion du mélange.

M. Marchand a étudié la densité des beurres du pays de Caux et d'Isigny, et celle de la margarine, de façon à pouvoir reconnaître les falsifications. Il a constaté que les graisses se dilatent régulièrement par la chaleur. Leur densité se modifie de 0,001 par degré en plus ou en moins. Ce fait permet d'opérer à une température quelconque et de faire des corrections faciles pour ramener à une température donnée. On plonge une éprouvette contenant le beurre dans une eau suffisamment chaude pour que le beurre se liquéfie, et on prend immédiatement la densité et la température. M. Marchand ramène à $+15^{\circ}$ le chiffre trouvé. Il a obtenu pour cette température 0,9207 pour le beurre pur et 0,9131 pour la margarine Mège-Mouriès. Ces différences doivent servir à mesurer la proportion de margarine ajoutée.

Points de fusion et de solidification. — Le point de fusion est variable avec la nature du beurre et les moyens employés pour le mesurer. Pour le déterminer, M. Rabot fait usage du procédé suivant :

Un bain-marie en verre contient à son intérieur une éprouvette placée sur un rond de bois ; l'éprouvette est remplie d'eau au milieu de laquelle est suspendu le tube à essai renfermant le beurre. Un thermomètre plongeant dans le beurre et ne touchant pas les parois du vase indique la température. Grâce à cette disposition, la température s'élève lentement et le point de fusion peut être observé avec exactitude. Ce point de fusion n'est pas fixe, il est de

26° d'après Chevalier, Rabot;
35° — Malaguti, Poggiale, Méhu;
36° — Girardin, Lechartier;
36 à 37°,5 d'après Schmitt.

Le point de fusion de la margarine ne s'éloigne pas beaucoup de ces chiffres. Les différences sont souvent aussi grandes entre plusieurs beurres purs qu'entre des beurres purs et de la margarine.

Le point de solidification n'a pas non plus un caractère sur lequel on puisse s'appuyer. On peut le déterminer par le procédé indiqué précédemment, en laissant refroidir le bain-marie après la fusion du beurre et en notant le point précis où le thermomètre s'arrête pendant la solidification.

On peut encore employer le procédé de M. Dalican, qui est le suivant :

On introduit un peu de beurre fondu dans un tube à essai de 10 à 12 centimètres de long sur 1 centimètre et demi ou 2 centimètres de diamètre : Ce tube pénètre par un bouchon percé, qui le maintient dans un flacon de 150 à 200 centimètres cubes. Le beurre étant fondu et un peu au-dessus de son point de fusion, on plonge dans le beurre un thermomètre divisé en dixièmes de degrés et on suit la marche descendante du thermomètre ; on observe la température au moment où la matière commence à se solidifier vers le bas. La cristallisation s'étend et on note, après avoir agité légèrement, le point où le thermomètre est resté un instant stationnaire ; à ce moment, par suite de la chaleur latente de solidification, le mercure remonte un peu pour rester de nouveau stationnaire pendant un instant à un autre point que l'on note également.

L'oléomargarine du commerce a un point de solidification voisin de 26°, descendant souvent plus bas ou s'élevant davantage, suivant sa préparation. Le beurre pur varie dans des limites étendues.

Dans toutes ces opérations on a opéré sur des beurres séparés par fusion de l'eau et des autres substances qui les accompagnaient.

L'examen de ces propriétés physiques ne peut donc donner que des indications vagues, peu utiles pour déceler la fraude.

M. Jaillard a conseillé pour l'essai des beurres l'emploi du microscope ; il est facile, d'après lui, de distinguer les globules ronds du beurre des cristaux en étoiles ou en lamelles de la margarine. Cela est exact, et avec ce procédé on peut arriver à distinguer avec la plus grande netteté la margarine pure du beurre pur, mais il n'en est pas de même dans les mélanges, où ce caractère s'atténue beaucoup. M. Babot remplace l'examen microscopique simple par un examen au microscope polarisant, et arrive ainsi à augmenter beaucoup l'apparence cristalline de la margarine, qui reste lumineuse dans un champ sombre dans lequel l'extinction est obtenue. Mais il faut se rappeler que le beurre pur, lorsqu'il a été fondu, perd la forme de globules et cristallise par le refroidissement.

On pourra donc avoir dans certains cas, surtout en été, des cristaux de beurre en même temps que des cristaux de margarine, dans le cas d'un mélange. Mais l'aspect de ces cristaux n'est pas le même ; ceux du beurre ont une apparence feutrée et ne s'illuminent que faiblement à la lumière polarisée ; ceux de la margarine au contraire sont constitués par de petites étoiles qui s'illuminent très vivement et se présentent dans le champ noir sous forme d'étoiles extrêmement brillantes.

Le grossissement doit être de 300 à 400 diamètres et la lumière qui convient le mieux est celle du gaz. Le beurre à examiner est placé sur une lame de verre, recouverte d'une lamelle mince ; il est bien étalé sous une très faible épaisseur. On ne se contente pas d'examiner un seul échantillon ; on fait plusieurs préparations qu'on étudie successivement :

En faisant des mélanges de beurre et de margarine dans des proportions telles que cette dernière n'y entre que pour 5 pour 100, on voit très nettement les étoiles brillantes de la margarine, sinon dans toutes les préparations microscopiques, au moins dans quelques-unes d'entre elles.

Mais en opérant sur des beurres commerciaux, il reste beaucoup d'incertitude, car on ne sait pas toujours si les cristaux qui polarisent la lumière sont à attribuer à la matière grasse du beurre ou à celle de la margarine. Il n'y a donc pas encore

là une certitude complète. Néanmoins le procédé est élégant et peut être recommandé pour l'essai qualitatif, mais avec les restrictions que nous venons de formuler et qui lui ôtent une partie de sa valeur.

Voici les résultats indiqués par M. Rabot et qu'il a obtenus avec un éclairage au moyen d'une lumière artificielle, comme celle du gaz.

1° Beurre pur; champ complètement noir ou laissant apercevoir seulement quelques traces de réfraction sur le bord de quelques-uns des globules de matière grasse.

2° Beurre pur ayant été fondu; champ noir contenant des groupes de cristaux peu éclairés, enfermés généralement dans des cellules et affectant la forme de houppes en croix.

3° Margarine pure ou beurre falsifié avec la margarine; champ présentant un tracé noir sur fond gris, avec des masses cristallines groupées en rayons rigides, parfaitement lumineuses; ces masses sont complètement libres au lieu d'être placées dans des cellules.

Solubilité dans l'alcool. — M. Bouilhon, se basant sur ce que la fraude par la margarine ne devient rémunératrice que si elle atteint 25 à 30 pour 100, a donné un moyen permettant de reconnaître la présence de la margarine lorsqu'elle atteint cette quantité. Ce moyen est basé sur la solubilité différente des corps gras liquides de la margarine et du beurre.

Une solution de 1 gramme de parties liquides du beurre dans 80 centimètres cubes d'alcool à 95° commence à déposer des cristaux entre 34 et 37°. Pour la margarine pure le même fait se produit vers 58 ou 59°.

Voici la manière d'opérer d'après M. Bouilhon.

On commence par prélever 1 ou 2 grammes de beurre au moyen d'un trou de sonde, ce beurre est placé entre cinq ou six doubles de papier à filtre et soumis lentement à l'action d'une presse. Après quelques minutes de pression, à la température de 18 à 20°, on jette les corps gras solides et le premier papier qui les entoure et on lave les autres doubles de papier dans une petite capsule à l'aide de 10 à 15 centimètres cubes d'éther à 65°. La solution éthérée est placée sur un bain d'eau chaude pour chasser l'éther, puis dans une étuve à 105 pour enlever l'eau et l'alcool pouvant provenir de l'éther. On place alors au moyen d'un tube effilé, un décigramme du corps gras liquide dans un tube à essai épais, de 15 centimètres cubes de capacité, et on ajoute 8 centimètres cubes d'alcool à 95°. Le tube est bouché par un fort bouchon de liège et placé dans un bain-marie en verre qu'on chauffe graduellement.

On agite fortement le contenu du tube jusqu'à ce que la dissolution soit complète. On laisse alors le bain-marie refroidir en y plaçant un thermomètre avec lequel on agite l'eau pour rendre la température uniforme.

Lorsque l'alcool, par suite du refroidissement, ne peut plus contenir le corps gras en solution, il apparaît un louche; on note alors la température et on peut constater la falsification et en déterminer approximativement l'importance, sachant qu'un beurre contenant 20 pour 100 de margarine se trouble 6 degrés plus haut que lorsqu'il est pur. Cette méthode peut donner d'utiles indications dans le cas où la falsification atteint de fortes proportions.

Réfraction. — M. A. Müller a pensé que la réfractométrie pouvait être utilement employée dans l'analyse des beurres. Les études sur ce sujet ne sont pas encore complètement terminées, mais nous pensons pouvoir résumer les recherches et les résultats obtenus jusqu'à ce jour.

La réfraction dépend de la constitution chimique du corps dans lequel elle se produit. Dans des combinaisons chimiques analogues la réfraction croît avec la teneur en carbone ; la butyrine donne une réfraction plus faible que l'oléine, que la palmitine, la stéarine et que la margarine.

On ne peut étudier la réfraction dans les graisses que lorsqu'elles sont liquides, puisqu'elles deviennent opaques en se solidifiant ; il faudrait donc opérer à une température supérieure à 50°. M. A. Müller a pensé n'employer dans ces recherches que les parties liquides des graisses ; on augmentait ainsi les différences entre le beurre et les graisses susceptibles de les falsifier, puisque les matières grasses caractéristiques du beurre se concentrent dans les parties liquides.

Les graisses liquides du beurre sont formées d'une huile comme l'oléine ou la butyrine, tenant en dissolution les graisses solides comme la stéarine, la palmitine. La solubilité croît avec la température et à mesure qu'on s'approche du point de fusion de la graisse solide. Par expression on ne sépare donc pas complètement les graisses liquides des graisses solides, mais on obtient en réalité une solution saturée de ces dernières dans les premières, à la température à laquelle on opère.

La réfraction varie forcément avec la quantité de graisses solides dissoutes dans les graisses liquides et par conséquent avec la température.

M. A. Müller absorbait les graisses liquides au moyen de papier buvard qu'il traitait ensuite par l'éther, de la manière suivante : On plaçait sur une plaque de métal de 50 centimètres carrés la graisse à exprimer, on recouvrait de plusieurs doubles de papier buvard et on comprimait légèrement au moyen d'une planchette carrée posée sur le tout, qu'on chargeait avec des poids. Lorsque les papiers étaient bien imprégnés, on les réunissait en isolant celui qui contenait la graisse solide et on les enroulait à l'intérieur d'une éprouvette portant à la partie inférieure un tube latéral en col de cygne, formant récipient florentin. On y versait de l'éther pur et anhydre, et après quelque temps de contact on faisait écouler en ajoutant dans l'éprouvette une nouvelle quantité d'éther. La solution éthérée était évaporée de façon à ce qu'il ne se produisît pas d'ébullition. On faisait alors l'essai réfractométrique au moyen d'un réfractomètre avec couple de prismes mobiles.

Pour s'assurer de l'absence d'éther qui aurait diminué la réfraction, on recommençait l'essai après avoir chauffé la solution un peu plus fortement, vers 100°. On s'était assuré préalablement que cette température n'enlevait pas de butyrine et ne changeait pas l'indice de réfraction. Les chiffres trouvés devaient concorder :

M. A. Müller a obtenu les chiffres suivants :

Beurre naturel.	1,465
Beurre mélangé.	1,4662 à 1,4676
Beurre artificiel.	1,4696

M. Skalweit a repris les expériences de Müller en modifiant le procédé de séparation des graisses liquides de la manière suivante :

On place 1 gramme de la graisse de beurre figée, que l'on a entourée d'un papier à filtre plié quatre fois, dans une excavation pratiquée dans une planchette de bois garnie d'une feuille de papier parcheminé mince. On pose la graisse enveloppée de son papier sur deux papiers à filtre repliés quatre fois, un dessous et un dessus, on recouvre le tout d'une planchette également entourée d'un papier parcheminé et on met dans une étuve chauffée vers 25°. Au bout de quelques heures, on place un poids sur la planchette supérieure et on laisse de nouveau reposer dans l'étuve; on sépare alors la graisse solide des papiers qui l'entourent et on lave ceux-ci dans un godet de benzine. Ce liquide est abandonné ensuite à l'évaporation. On prend le poids des graisses solides et celui des graisses liquides et on détermine sur ces derniers l'indice de réfraction.

Voici quelques chiffres trouvés :

	Températures.	Graisses solides %.	Graisses liquides %.	Réfraction des graisses liquides.
Beurre naturel . . .	20°	31,84	68,16	1,4657
	19°	38,21	61,79	1,4655
	18°	43,61	56,39	1,4650
	17°	48,46	51,54	1,4647
	16°	53,12	46,88	1,4646
Beurre artificiel à la margarine de Sahfeld (Hanovre)	20°	20,20	79,80	1,4692
	19°	21,11	78,89	1,4692
	18°	23,09	76,91	1,4693
	17°	27,88	72,12	1,4698
	16°	38,36	61,64	1,4709

De l'examen de ces chiffres M. Skalweit a tiré les conclusions suivantes :

Un beurre pur pris à la température de 17° est composé à peu près de parties égales de graisses liquides et de graisses solides.

Un beurre artificiel à 17° est composé de 25 parties de graisses solides et de 75 parties de graisses liquides.

En opérant comme il a été indiqué, il considère donc comme suspect un beurre qui, à 17°, contient plus de 50 pour 100 de graisses liquides. Le coefficient de réfraction de ces graisses liquides à 11° ne doit pas dépasser 1,4650 (celui de l'eau étant 1,3320). Ces résultats n'ont pas jusqu'à présent la netteté désirable.

Les proportions de graisses solides et de graisses liquides varient considérablement, aussi bien dans les beurres purs que dans les beurres artificiels. On ne peut donc baser aucune certitude sur leur détermination.

§ 7. — PROCÉDÉS BASÉS SUR LA SAPONIFICATION.

Sous l'influence d'un alcali (potasse ou soude) les glycérides du beurre ou des autres matières grasses neutres se décomposent en glycérine et en savons formés

de combinaisons tertiaires des acides gras et de l'alcali employé; quand ce savon dissous dans l'eau est traité par un acide, on met en liberté les acides gras fixes et insolubles ainsi que les acides gras volatils et solubles. C'est sur les proportions différentes de l'un ou l'autre groupe de ces acides gras que sont basés les différents procédés généralement employés pour doser la margarine ou les autres graisses mélangées au beurre.

Dosage des acides gras fixes. — Dans tous les procédés que nous allons indiquer, on commence par faire fondre l'échantillon de beurre à une température inférieure à 90°; on laisse déposer l'eau et les impuretés, puis on décante sur un filtre placé dans une étuve. C'est le beurre ainsi filtré qui servira aux dosages d'acides gras.

Les acides une fois mis en liberté sont les uns insolubles dans l'eau, comme l'acide oléique, l'acide stéarique, l'acide palmitique ; les autres sont solubles dans l'eau, comme l'acide butyrique.

Or dans le beurre pur, où il existe de la butyrine, il se produit de l'acide butyrique soluble dans l'eau, tandis que les graisses dénommées *margarines* ne donnent naissance qu'à des acides insolubles.

En opérant un lavage de ces acides, on enlève donc ceux qui sont solubles et dans le cas du beurre pur il restera un minimum, une fraction seulement des acides gras, tandis que dans les autres graisses il restera un maximum, c'est-à-dire la totalité. En déterminant les acides gras insolubles dans un beurre mélangé de margarine, on en obtiendra donc une quantité d'autant plus grande que la proportion de cette dernière est plus élevée. De là divers procédés pour la détermination des acides gras insolubles, destinés à mettre en évidence et à doser la margarine ajoutée.

Ces procédés reposent sur des bases scientifiques; mais les variations de composition des beurres naturels leur enlèvent beaucoup de leur précision et même de leur certitude, dans le cas où la fraude n'est pas très prononcée.

§ 8. — PROCÉDÉ DE M. RICHE.

On place une petite quantité rigoureusement pesée, soit de 3 à 4 grammes de beurre, fondu et filtré, dans une capsule de porcelaine de 11 centimètres de diamètre. — On saponifie par 1 ou 2 grammes de potasse pure en présence de 50 centimètres cubes d'alcool. La saponification se fait ainsi très rapidement ; elle est terminée au bout de cinq minutes de chauffe au bain-marie. On s'assure qu'elle est complète en ajoutant quelques gouttes d'eau qui ne doivent pas produire de trouble.

On concentre au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse de manière à chasser tout l'alcool, et on dissout le savon formé dans 100 à 150 centimètres cubes d'eau bouillante, en continuant à chauffer jusqu'à ce qu'on ait obtenu une solution parfaitement limpide. On met les acides gras en liberté par une solution d'acide sulfurique au 1/5, en quantité suffisante pour que la liqueur soit sensiblement acide.

On chauffe pendant quelque temps au bain-marie jusqu'à ce que les acides gras soient bien rassemblés à la surface, en couche huileuse homogène, sans mélange de grumeaux. On verse alors le contenu de la capsule sur un filtre assez épais en papier Berzelius, qu'on a préalablement pesé après l'avoir séché. Ce filtre doit avoir de 10 à 12 centimètres de diamètre; avant d'y verser le liquide on a eu soin de le mouiller avec de l'eau sur toute sa surface. On lave la capsule à l'aide d'eau bouillante, de manière à entraîner toute la matière grasse sur le filtre, et on continue le lavage sur le filtre jusqu'à ce que la liqueur ne soit plus acide; tous les acides solubles sont ainsi enlevés; mais peu à peu seulement, à cause de leur solubilité dans les acides insolubles. Il faut, pour arriver à ce résultat, employer environ 1 litre d'eau chaude. A la fin de l'opération le liquide de lavage ne doit plus rougir un papier de tournesol. Avant de commencer la filtration, il est indispensable de remplir le filtre à moitié d'eau et il faut avoir soin pendant la filtration de le maintenir toujours aux trois quarts plein. Il faut donc faire cette opération sans désemparer et d'un seul coup. Quand le lavage est terminé, on plonge l'entonnoir dans l'eau froide jusqu'à ce que les acides gras soient complètement solidifiés. — On place le filtre contenant les acides gras dans un vase en verre de Bohême et on sèche à 100° jusqu'à ce que le poids ne varie plus.

Nous avons constaté que lorsque le filtre était suffisamment humide, il n'était pas nécessaire de le maintenir *constamment aux trois quarts plein*. Les acides gras ne le traversent pas et on peut ainsi, n'étant pas astreint à cette précaution, faire une série de dosages à la fois. — Il n'est également pas nécessaire de refroidir brusquement les acides gras à la fin l'opération; on les laisse s'écouler jusqu'au bas du filtre, où ils se solidifient.

Lorsqu'on verse les acides gras sur le filtre au commencement du lavage, il est bon de mouiller le bord extérieur du vase dans lequel s'est faite la saponification. On évite ainsi de perdre des acides gras qui pourraient être entraînés le long des parois extérieures du vase.

La méthode de M. Riche est celle qui présente le plus de rapidité au point de vue du dosage, et une exactitude suffisante si l'on a bien séché le filtre après les lavages. — Cette dessiccation se produit assez vite si l'on a eu soin de rassembler au fond du filtre, par des lavages à l'eau bouillante, les acides gras qui recouvraient le papier. Il est préférable, toujours pour faciliter la dessiccation, de séparer les acides gras rassemblés du filtre et de les sécher isolément.

Pour le beurre pur le poids d'acides gras obtenu varie de 86,5 à 88 pour 100, soit en moyenne 87,5. Pour les autres graisses animales telles que les margarines il est 95,5 °/₀, ce qui fait une différence du beurre pur aux autres graisses de 95,5 à 87,5 (poids moyen), soit 8 °/₀. Voici comment on calcule la proportion de margarine ajoutée : si par l'analyse on obtient un poids N plus grand que 87,5, la quantité de graisse étrangère ajoutée sera déterminée par la formule :

$$\frac{N - 87,5}{8} \times 100.$$

Mais comme la proportion d'acides gras du beurre n'est pas invariable, il y a, dans le cas d'une addition peu considérable, une incertitude très grande sur la pré-

sence de la margarine et surtout sur sa quantité. Ce n'est que lorsque le calcul ainsi fait accuse la présence de plus de 25 pour 100 de margarine qu'il est possible d'affirmer la fraude.

§ 9. — PROCÉDÉ OTTO HEHNER, MODIFIÉ PAR M. DALICAN.

Ce procédé, qui est le plus généralement suivi, est long et délicat. Nous donnons d'abord sa description et nous indiquerons ensuite les modifications qu'il nous semble utile d'apporter dans son emploi.

Après avoir fait fondre le beurre et l'avoir filtré, ce qui doit se faire à une température ne dépassant pas 70 degrés, on en prélève 10 grammes qu'on pèse dans un verre de Bohême conique, d'une contenance de 250 à 300 centimètres cubes, où doivent se faire la saponification et les lavages. — On maintient le beurre à une température de 70 à 75° au bain-marie, après l'avoir additionné d'un mélange de 80 centimètres cubes d'alcool à 80 degrés et de 6 grammes de soude caustique dissous dans une quantité d'eau distillée suffisante, soit 6 à 8 centimètres cubes; on agite le flacon alternativement à droite et à gauche, de façon à répartir l'alcali dans toute la masse, et on chauffe en provoquant une légère ébullition de l'alcool jusqu'à ce que la saponification soit terminée, c'est-à-dire pendant un quart d'heure à peu près. La solution alcoolique de savon ne doit pas se troubler par l'addition de quelques gouttes d'eau, ce qui indiquerait que la saponification est incomplète.

On chasse alors l'alcool au bain-marie par une légère ébullition. Le savon étant débarrassé d'alcool, on le dissout dans 100 à 150 centimètres cubes d'eau distillée chaude. On continue à chauffer au bain-marie jusqu'à ce que le savon solide ait complètement disparu. Ensuite on met les acides gras en liberté en traitant la solution savonneuse par 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique additionné de quatre fois son volume d'eau, qu'on ajoute par petites portions en agitant chaque fois, et en continuant à chauffer au bain-marie. Lorsque les acides gras sont bien rassemblés à la surface, clairs et limpides, on retire le vase du bain-marie et on le laisse refroidir. Il se forme à la surface un gâteau d'acides gras, on le brise en deux ou trois morceaux avec un agitateur et on fait écouler le liquide aqueux sur un filtre de façon à recueillir les petites portions d'acides gras solides qui ont pu être entraînées, mais on cherche à garder dans le vase la presque totalité de l'acide gras. On ajoute de nouveau dans le vase 100 à 150 centimètres cubes d'eau distillée bouillante, en agitant fortement pour mettre en suspension et diviser dans le liquide les acides gras, on les laisse se rassembler à la surface, et on refroidit comme précédemment, et après avoir de nouveau brisé le gâteau d'acides gras, on fait écouler sur le filtre les eaux de lavage. On continue ainsi jusqu'à ce que le liquide filtré ne soit plus acide. Le papier de tournesol ne doit plus rougir au bout d'un quart d'heure de contact avec le liquide. Il faut pratiquer 12 à 15 fois ce lavage pour obtenir ce résultat.

L'opération prend beaucoup de temps, à cause du refroidissement qu'il faut faire subir après chaque lavage.

Les acides gras insolubles restés dans le vase sont détachés et placés dans une capsule de porcelaine ou de verre tarée, on y ajoute les acides gras adhérents au filtre, en détachant les plus gros avec une spatule ou un agitateur aplati, et on

dissout les dernières parcelles adhérentes avec un peu d'éther. On fait sécher le vase dans lequel on a fait les lavages et qui peut également retenir quelques traces d'acides gras, et on le lave à l'éther; on recueille à part les solutions éthérées, on chasse l'éther et on réunit le résidu aux acides gras de la capsule. On place à l'étuve à 110° jusqu'à poids constant, ce qui demande un temps assez long. Il faut que des pesées successives de deux heures en deux heures ne varient pas de plus de 1 à 2 milligrammes. Le poids trouvé, diminué de celui de la capsule, indique la quantité d'acides gras pour 10 grammes; en multipliant par 10 on a la quantité d'acides gras pour 100 de beurre.

Nous avons cru devoir apporter à ce procédé les modifications suivantes : au lieu d'opérer au bain-marie, il n'y a aucun inconvénient à opérer au bain de sable, si l'on surveille l'opération. L'alcool s'évapore plus vite ainsi et la saponification est plus rapide. Il est inutile d'évaporer à sec la solution alcoolique de savon ; on peut la concentrer jusqu'à consistance sirupeuse, et ajouter l'eau bouillante, si l'on prend la précaution de verser lentement et par petites portions. L'alcool restant se met à bouillir et est chassé presque en totalité. On procède alors à la décomposition du savon par un acide et aux lavages destinés à éliminer les acides solubles.

Lorsque les lavages sont terminés, au lieu de détacher immédiatement les petites quantités d'acides gras entraînées sur le filtre, on les lave une ou deux fois à l'eau bouillante sur le filtre même. Ces lavages ont l'avantage d'enlever les acides solubles qui peuvent encore se trouver avec ces acides solides, et de rassembler ces derniers au fond du filtre ; on peut alors les détacher plus facilement. Nous avons également constaté que le lavage à l'éther présentait un inconvénient que l'on peut diminuer en remplaçant l'éther par la benzine cristallisable. Ce dernier dissolvant a bien moins que le premier la propriété de grimper, en s'évaporant, le long des parois du vase où on le place; il n'entraîne donc pas, comme l'éther, de la matière grasse sur le bord supérieur et même sur les parois extérieures de la capsule.

Quelles que soient les précautions que l'on prenne et le soin qu'on apporte dans l'emploi de ce procédé, il est délicat et sujet à diverses causes d'erreurs.

Le calcul se fait comme pour le procédé Riche. Si $P \times 10$ est le poids d'acides gras pour 100 de beurre, la quantité pour 100 de matière grasse étrangère ajoutée sera donnée par l'équation :

$$x = \frac{[(P \times 10) - 87\text{-}5]\ 100}{8}$$

en se basant sur 8 pour 100 de différence entre le poids des acides gras fixes de la margarine pure et celui des acides gras du beurre pur.

Cette différence sur laquelle on se base pour reconnaître et doser la margarine mélangée au beurre a été reconnue trop grande par un certain nombre de chimistes. M. Ern. Schmidt, dans une étude sur les beurres, cite 89,5 % comme le maximum obtenu par lui sur des beurres de Flandre d'origine authentique. Il faut donc être très réservé dans les conclusions à tirer de l'analyse d'un beurre d'après le dosage en poids des acides gras fixes.

Il faudrait, pour conclure avec certitude sur la pureté d'un beurre d'après sa

teneur en acides gras fixes, s'informer de son origine et comparer le poids d'acides gras obtenu avec celui que donnent les beurres purs de même origine. Cette manière d'opérer n'est peut-être pas très pratique, mais elle offre de plus grandes garanties.

§ 10. — MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE.

En présence de la longueur et des incertitudes des procédés suivis jusqu'à ce jour dans le dosage des acides gras fixes du beurre, nous avons cherché un moyen plus rapide et plus certain pour déterminer, avec une exactitude suffisante dans la

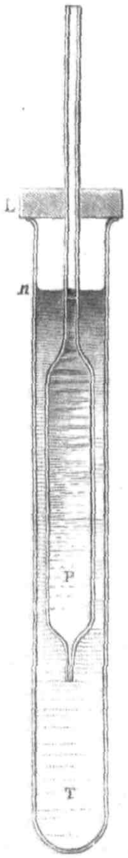


Fig. 85.

pratique, la proportion de graisse étrangère introduite dans les beurres. Ce mode de dosage repose sur la mesure en volume et à 100° des acides gras fixes et insolubles contenus dans un volume donné des matières grasses à examiner.

Voici la marche à suivre dans l'emploi de ce procédé.

Le beurre étant fondu et filtré comme nous l'avons indiqué précédemment, on l'introduit dans une éprouvette T (fig. 85) en verre mince de 20 à 25 centimètres de longueur et de 2,5 à 3 centimètres de diamètre, de façon à ce que le niveau supérieur du liquide arrive à 3 centimètres environ de l'extrémité supérieure de l'éprouvette.

Celle-ci, dont le col est légèrement évasé, est placée dans un bain-marie carré (fig. 86) recouvert d'une plaque de cuivre percée de 16 trous, lui permettant de

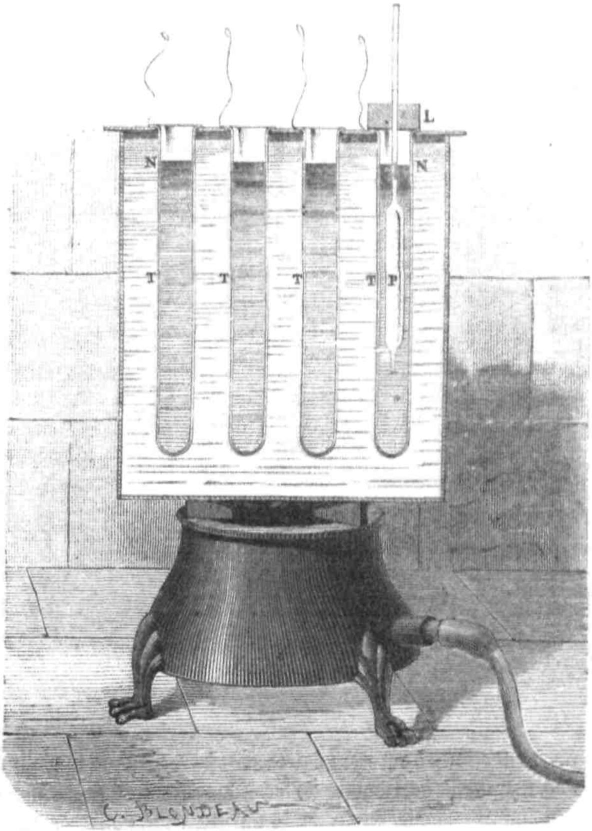


Fig. 86.

recevoir un nombre égal d'éprouvettes. Le bain-marie est rempli d'eau distillée, ce qui évite les dépôts de calcaire qui pourraient se produire. Un thermomètre t (fig. 87), plongé dans un tube rempli de beurre, indique la température du bain.

Les tubes T sont maintenus dans le bain par leur col évasé, et un fil de laiton qui les entoure permet de les soulever facilement. On chauffe l'eau du bain-marie jusqu'à l'ébullition. Lorsque la température est de 100° ou voisine de 100°, on introduit dans le tube contenant le beurre à examiner une pipette de 20 centimètres

cubes maintenue sur l'éprouvette par un bouchon de liège L (fig. 85 et 86). On enfonce cette pipette en soulevant le tube hors du bain, de façon à ce que le trait de division de la pipette soit inférieur d'un millimètre environ au niveau du beurre dans le tube, lorsque l'équilibre des liquides s'est établi. Au bout de 5 minutes on vérifie si le niveau du liquide n'a pas changé et l'on fait coïncider exactement le trait de jauge avec le niveau extérieur. On laisse la température de 100° s'établir pendant 10 minutes environ. A ce moment on soulève la pipette rapidement, en bouchant fortement l'extrémité supérieure avec l'index, qu'on a mouillé préalablement

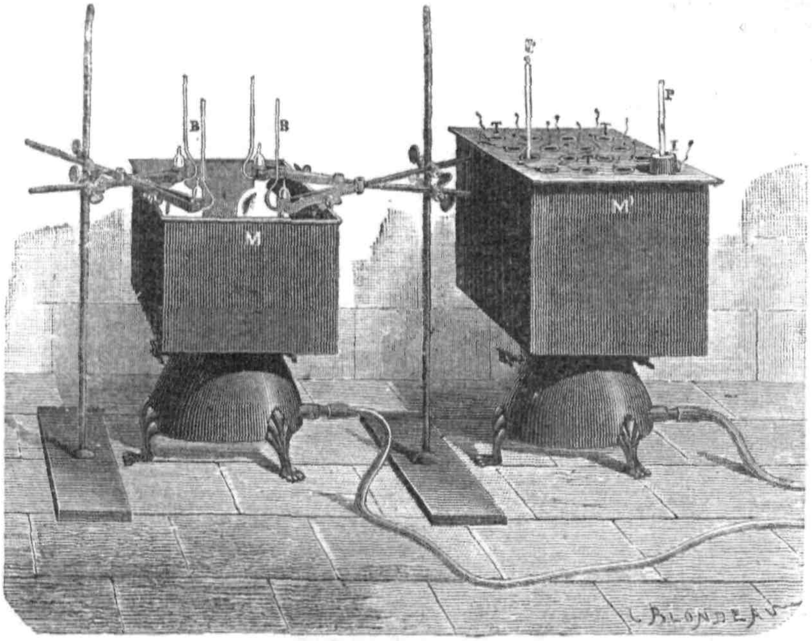


Fig. 87.

pour augmenter l'adhérence ; on essuie vivement, à l'aide d'un linge, l'extérieur de la pipette, qu'on maintient horizontale de façon à ce que le liquide intérieur ne sorte pas. On enfonce alors la partie étirée de la pipette dans l'ouverture C d'un ballon (fig. 88) de forme particulière, et on laisse écouler le liquide, en ayant soin que celui-ci tombe bien au fond du ballon.

Le ballon B, dans lequel doit se faire la saponification, porte à l'extrémité de son col étiré un tube C de 4 à 5 centimètres de long et d'un diamètre suffisant pour recevoir l'extrémité étirée de la pipette. Un autre tube T, assez fin et de 20 à 25 centimètres de long, est soudé à la moitié du col. Nous indiquerons son usage plus tard. Lorsque tout le liquide de la pipette est passé dans le ballon, on lave l'intérieur de celle-ci avec 4 ou 5 centimètres cubes d'éther en prenant la précaution d'attendre une ou deux minutes que la pipette soit un peu refroidie. L'éther arrivant sur des parois chaudes s'évaporerait rapidement, pourrait faire sauter au

dehors des parcelles de beurre. Le lavage étant terminé, on introduit dans le ballon 5 centimètres cubes de solution de potasse à 100 pour 100 et 60 centimètres cubes d'alcool à 84°. On agite vivement à droite et à gauche et on place le ballon dans un bain-marie bouillant M disposé comme l'indique la figure 87. La disposition adoptée permet de faire un assez grand nombre de dosages à la fois et rapidement. Au bout d'une demi-heure environ, la saponification est terminée et l'alcool évaporé. On introduit alors dans le ballon B, par le tube T, 100 à 150 centimètres cubes d'eau distillée bouillante; on agite un instant sans sortir le ballon du bain-marie; 4 ou 5 minutes après, le savon est complètement dissous. On met les acides gras en liberté au moyen de 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, qu'on introduit de la même manière que le beurre, par le tube C. On laisse les acides gras se rassembler et on retire le ballon du bain. Il faut maintenant se débarrasser des acides volatils et solubles.

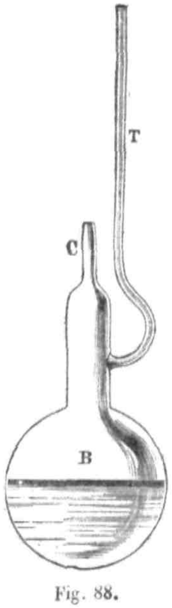


Fig. 88.

Deux procédés peuvent être employés : l'ébullition et le lavage. Le premier moyen a l'avantage de se faire de lui-même, mais le second est plus parfait et c'est celui qui devra être adopté quand le dosage demandera une plus grande précision.

Nous avons reconnu que par deux heures d'ébullition, les acides volatils étaient à peu près en totalité chassés ; après avoir essuyé le ballon sorti du bain-marie, on le disposera donc sur un brûleur Bunsen et on déterminera une légère ébullition en ayant soin de placer à l'intérieur du ballon un ou deux fils de cuivre, ou mieux une spirale de platine, pour éviter les soubresauts qui pourraient projeter une partie des acides gras fixes hors du ballon. Au bout de deux heures d'ébullition soutenue, on verse dans celui-ci deux ou trois gouttes d'une solution d'orcanette dans le sulfure de carbone, qui rendent plus visibles les acides gras en les colorant fortement en rouge;

on fait bouillir une ou deux minutes, pour colorer uniformément le corps gras et chasser le sulfure de carbone, et l'on fait la mesure comme nous l'indiquerons tout à l'heure. Il faut pendant l'ébullition maintenir le niveau de l'eau du ballon à peu près constant en ajoutant de temps en temps une petite quantité d'eau distillée bouillante, pour remplacer l'eau évaporée. Le tube T permet l'introduction de cette eau sans arrêter l'ébullition. Cette ébullition élimine en même temps une petite quantité des acides gras non volatils, qui sont entraînés avec la vapeur d'eau. Mais comme on opère toujours comparativement et dans des conditions identiques, cette quantité est sensiblement la même dans tous les cas et n'est pas une cause d'erreur. Nous avons dit qu'il était préférable de faire disparaître les acides gras solubles et volatils par le lavage. Voici dans ce cas comment il convient d'opérer : aussitôt le ballon sortit du bain-marie, on colore les acides gras qu'il contient par quelques gouttes de solution d'orcanette dans le sulfure de carbone ; on fait bouillir une minute pour bien rassembler les acides gras et on plonge dans le ballon, par le tube C, un petit siphon amorcé terminé par un bout de caoutchouc portant une pince. On fait alors écouler le liquide aqueux en diminuant la rapidité d'écoulement quand il n'est plus qu'à un ou deux centimètres du fond. On ajoute de l'eau bouillante par le tube T. On a soin de vérifier qu'il n'y a pas eu d'entraînement d'acide gras dans l'intérieur du siphon ; leur coloration rouge permet d'en distinguer facilement la plus petite trace, s'il y en a, on souffle par le tube en caoutchouc, de façon à le faire rentrer dans le ballon, et on amorce de nouveau par aspiration. Cela fait, on porte à l'ébullition pendant une ou deux minutes, pour rassembler les acides gras qui ont pu se déposer sur les parois et les laver suffisamment, et on décante de nouveau la partie aqueuse en prenant les précautions que nous avons indiquées. On continue ces lavages, jusqu'à ce que l'eau ne soit plus acide, ce qui s'obtient au bout d'une demi-heure environ, et après avoir fait passer un litre et demi de liquide dans le ballon. On procède alors à la mesure des acides gras proprement dits.

Le mesureur (fig. 89) se compose d'une pipette P de 35 à 40 centimètres de long, la partie renflée a une contenance d'environ 18^{cc},5, et occupe le deuxième quart inférieur de la pipette. Celle-ci est renfermée dans un manchon en verre, dans lequel on peut faire arriver de la vapeur par le tube T ; un autre tube T′ sert à l'écoulement de l'eau de condensation, la partie la plus longue du tube de la pipette est divisée en 10 parties, la 1re division *b* commence à environ 1 centimètre au-dessus de la partie renflée.

Pour faire la mesure des acides gras, on commence par s'assurer qu'il n'y a pas d'adhérence des acides gras au ballon où la saponification et l'ébullition ou le lavage ont été pratiqués ; si tous les acides gras sont bien réunis à la surface, on peut faire la mesure immédiatement, sinon on ajoute une petite quantité d'eau distillée bouillante et on agite très rapidement en tournant de façon à ce que les parcelles adhérentes au verre se réunissent au gros des acides gras nageant à la surface. On place alors le ballon B sous le mesureur M, dans la position qu'indique la figure 90, après avoir muni l'extrémité C du ballon d'un bout de tube en caoutchouc, on réunit le ballon à l'extrémité C de la pipette (fig. 90) au moyen du caoutchouc, et le tube latéral coudé du ballon B à un siphon S d'une pissette E pleine d'eau bouillante. Une pince D, interrompt la communication ; les choses étant ainsi disposées, la pince *p* ouverte, on ouvre la pince D, l'eau s'écoule dans le ballon B en faisant

monter les acides gras qu'il contient; pendant cette opération, on agite circulairement le ballon B de façon à ce que tous les acides gras soient bien entraînés par l'eau et à ce qu'aucune gouttelette ne reste adhérente. La couleur rouge que eur a communiquée l'orcanette les rend très apparentes. Lorsque les acides gras sont réunis dans le col du ballon, on arrête un instant l'écoulement de l'eau, en fermant la pince D, de façon à permettre aux acides gras, mis en suspension dans le liquide

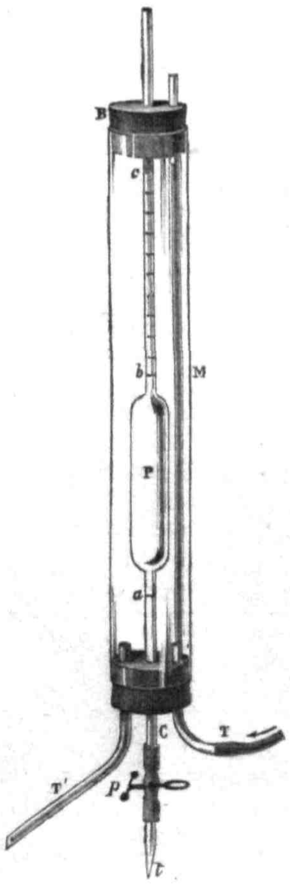


Fig. 89.

par l'agitation, de se rassembler à la surface, et quand ils sont bien réunis, on ouvre de nouveau la pince D en inclinant le ballon pour que les acides gras ne montent pas dans le tube latéral et on les fait entrer dans la pipette P. Lorsque leur niveau inférieur est arrivé à l'intérieur de la boule à un ou deux centimètres au-dessus du point de repère a (fig. 89), on ferme la pince D : le liquide s'arrête et les acides gras se rassemblent. Il arrive fréquemment que des gouttelettes ont été retenues à l'étranglement du ballon, et même, malgré toutes les précautions prises, sont adhérentes

au verre, on tourne alors vivement le ballon à droite et à gauche en donnant de petits coups à l'extérieur ; après avoir ainsi agité quelques minutes, tous les acides gras montent dans la pipette, on presse sur le caoutchouc communiquant au tube C, pour détacher les acides gras qui ont pu s'y arrêter, et l'on ferme la pince *p*; on détache alors le ballon du caoutchouc que porte la branche S du siphon, et on l'éloigne de l'appareil. Le transvasement étant ainsi opéré, il reste à faire la lecture. On adapte au caoutchouc du tube C (fig. 89) un petit tube étiré *t* qu'on a maintenu

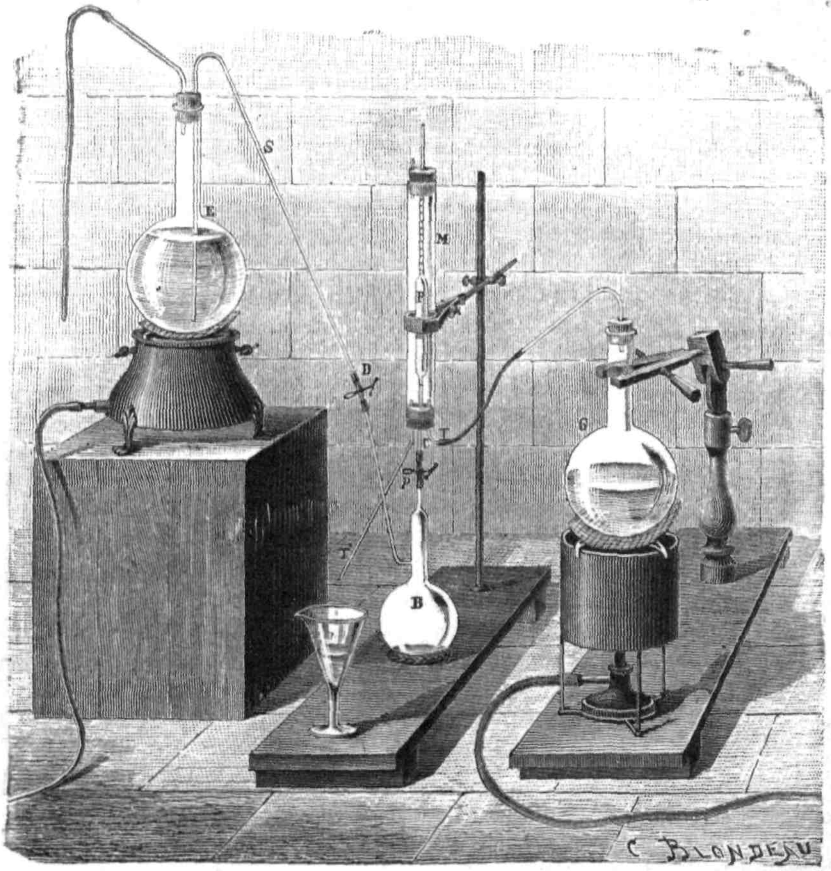


Fig. 90.

plein d'eau de façon à ne pas introduire d'air dans l'appareil, et l'on porte alors à l'ébullition l'eau du générateur de vapeur G; cette eau étant maintenue à une température voisine de 100° pendant l'opération précédente, elle entre rapidement en ébullition. La vapeur pénètre dans le manchon M par le tube T (fig. 90) et l'échauffe ; les acides gras qui se sont épaissis deviennent clairs et se dilatent; lorsqu'ils sont bien fluides, on fait descendre le niveau inférieur jusque vers le point de repère *a*, en ouvrant la pince *p* (fig. 89). On voit souvent au milieu des

acides gras des matières d'aspect grisâtre, paraissant solides, qui sont des gouttelettes d'eau entourées d'une mince enveloppe graisseuse et qui portent le nom de *chameaux*. Leur volume est assez notable, mais la quantité d'acides gras qu'ils entraînent est très minime et, par conséquent, négligeable. Il faut les isoler du reste des acides gras. Puisque ces chameaux sont composés d'eau, leur densité est plus élevée que celle des acides gras, on peut facilement les faire tomber en tournant le tube C alternativement à droite et à gauche, de manière à les détacher et à les faire descendre; lorsqu'ils sont réunis, ils se séparent des acides gras en se mêlant à l'eau du tube C. On ouvre alors de nouveau la pince *p*, de façon à faire écouler un peu d'eau et amener exactement au point de repère *a* le niveau inférieur des acides gras, les chameaux se trouvant au-dessous de ce point de repère. Pendant cette opération les acides gras ont continué à augmenter de volume par la dilatation; on attend que la hauteur dans la pipette ne varie plus et on fait la lecture. La pipette a été divisée de telle façon que le point *b* est le point le plus haut que peuvent atteindre les acides fixes du beurre pur et que le point *c* est celui qui correspond au niveau supérieur des acides gras fixes de la margarine. Cet intervalle qui, dans l'appareil que nous employons, est d'environ 12 à 15 centimètres, porte des divisions indiquant la quantité pour 100 de margarine contenue dans la matière grasse analysée, celle qui correspond au beurre pur est marquée 0, celle qui correspond à la margarine pure est marquée 100. On lit donc directement sur le mesureur la proportion de margarine contenue dans le beurre. Ce procédé qui, au premier abord, peut paraître long et d'une application difficile, est en réalité beaucoup plus rapide et plus facile que les autres modes de dosage. En trois heures au maximum, le dosage peut être terminé, si l'on adopte l'ébullition pour se débarrasser des acides gras volatils et solubles, et une heure et demie suffit en employant le système de lavages que nous avons indiqué.

L'erreur que l'on peut commettre dans la mesure est faible, mais l'incertitude due à la différence de composition des beurres purs subsiste également, quand les proportions de margarine sont faibles.

La substitution de la lecture en volume, au lieu de la détermination par pesée, simplifie beaucoup les opérations et les calculs et dispense de toute dessiccation. On s'est d'ailleurs assuré que la densité des beurres d'un côté, des acides gras de l'autre, n'est sujette qu'à des variations insignifiantes. Il n'y a donc pas d'erreur introduite du chef de la détermination en volume.

On peut mener de front un assez grand nombre d'analyses et il est facile à une seule personne de faire 15 à 20 dosages dans une journée.

§ II. — TITRAGE DIRECT DU BEURRE PAR UNE SOLUTION ALCOOLIQUE DE POTASSE.

M. Kœttstorfer a proposé un procédé de dosage de la margarine, basé sur ce fait, que les matières grasses exigent pour se saponifier d'autant plus de potasse qu'elles contiennent des acides gras à poids moléculaire moins élevé. Les matières grasses comme la margarine demanderont donc moins de potasse que le beurre, qui contient les acides gras à poids moléculaires les moins élevés, tels que l'acide butyrique.

Voici la manière d'opérer :

On pèse dans un vase de Bohême 2 grammes de beurre fondu et filtré, auxquels on

ajoute 25 centimètres cubes d'une solution alcoolique de potasse contenant 28 grammes de potasse caustique pure par litre. Cette solution doit être préparée chaque fois qu'on doit l'employer, car elle ne se conserve pas. On saponifie au bain-marie, ce qui demande une demi-heure au plus; on ajoute alors quatre gouttes de phtaléine du phénol qui colore la liqueur en rouge, et on titre l'excès d'alcali. Pour faire le titrage, on place dans une burette une solution d'acide chlorhydrique contenant 18gr,18 d'acide réel par litre. Soit A le nombre de centimètres cubes de solution chlorhydrique employés pour arriver à colorer la solution en jaune, ce qui est l'indice de la réaction, c'est-à-dire pour saturer la potasse libre.

Sachant que 1 centimètre cube de la solution chlorhydrique sature 2milligr.,79 de potasse, sachant que par gramme de beurre nous avons introduit 350 milligrammes de potasse (12cc,5 de la solution à 28 grammes par litre), le poids N de potasse qui a été nécessaire à la saponification de 1 gramme de beurre est

$$N = 350 - (A \times 2{,}79).$$

Or on sait que 1 gramme de beurre pur consomme pour sa saponification de 221 à 232 milligrammes de potasse, soit en moyenne 227 milligrammes, tandis que 1 gramme de graisse étrangère (margarine ou autre) demande 195milligr.,5.

La quantité pour 100 de margarine contenue dans le beurre étudié sera donnée par la formule :

$$\frac{100\,(227 - N)}{227 - 195{,}5},$$

et, en remplaçant N par la valeur que nous avons établie plus haut :

$$\frac{100\,(227 + 2{,}79\,A - 350)}{227 - 195{,}5}.$$

§ 12. — RECHERCHE ET DOSAGE DES ACIDES GRAS VOLATILS.

M. Lechartier a proposé de doser les acides gras volatils du beurre pour reconnaître ses falsifications. Il opérait sur 50 grammes de beurre filtré et fondu, qu'il saponifiait par 25 grammes de soude caustique. La mise en liberté des acides gras était faite par 50 grammes d'acide tartrique. Lorsque les acides gras solides étaient rassemblés, on brisait le gâteau qu'ils formaient et on distillait le liquide qui contenait les acides gras solubles. Les liquides obtenus par distillation étaient saturés par l'eau de baryte, filtrés et évaporés. On obtenait ainsi du butyrate, du caprylate et du caprate de baryte, que l'on pesait. Le beurre pur devait donner au moins 6 grammes de ces sels pour 50 grammes de beurre. Ce procédé avait l'inconvénient de prendre une grande quantité de beurre et était sujet à des causes d'erreurs. Le gâteau d'acides gras devait en effet retenir des acides gras solubles. Dans la distillation, qui devait se faire dans de grands appareils, puisqu'on opérait sur 900 centimètres cubes de liquide, on n'obtenait pas la totalité des acides volatils. De plus

l'acide tartrique pouvait donner à la fin de la distillation des produits acides qui s'ajoutaient aux acides volatils.

M. Corenwinder a rendu ce procédé plus pratique en proposant de saturer le liquide distillé avec une liqueur titrée alcaline; mais, malgré cette modification, la concordance des résultats obtenus par le procédé de M. Lechartier était loin d'être parfaite.

Le procédé Reichert, aujourd'hui suivi dans beaucoup de laboratoires, est une modification de celui que nous venons d'indiquer. Le perfectionnement est dû en partie au procédé Otto Hehner et Angell *pour la méthode de saponification*, et en partie à M. Corenwinder pour le titrage; voici du reste comment on opère :

On saponifie, dans un ballon de 200 centimètres cubes, 2gr,5 de beurre fondu avec 1 gramme de potasse caustique sèche, et 25 centimètres cubes d'alcool à 70 pour 100. Après saponification on se débarrasse de l'alcool par distillation au bain-marie, on dissout alors le savon dans 100 centimètres cubes d'eau et l'on distille dans un petit appareil avec 20 centimètres cubes d'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$; on a soin d'ajouter un ou deux fragments de pierre ponce entourés d'un fil de platine pour éviter les soubresauts. Quand on a obtenu 50 centimètres cubes de liquide, on le filtre sur un filtre mouillé, on additionne de quatre gouttes de tournesol et on titre par une solution de soude décime (contenant 4 grammes de soude caustique par litre), qu'on verse avec une burette divisée en dixièmes de centimètre cube. Un beurre pur demande de 13 à 14,95 centimètres cubes de liqueur alcaline, le beurre de margarine 0,95.

M. Meisse a modifié ce procédé en remplaçant la soude par la potasse décime (5gr,61 potasse caustique par litre) et en augmentant d'un dixième le chiffre trouvé, qu'on a multiplié par 2 pour ramener à 5 grammes. Il faut dans ce cas 25cc,8 de potasse pour le beurre pur et de $^1/_2$ à 2 centimètres cubes pour les autres matières grasses.

Le procédé Reichert, modifié ou non, a plusieurs inconvénients.

1° On ne recueille pas la totalité des acides volatils.

2° Le liquide distillé peut contenir des *traces d'acide sulfurique entraîné, quand* on pousse la distillation plus loin; l'erreur est alors en plus au lieu d'être en moins.

3° La filtration peut retenir une petite quantité d'acide caprylique qui se présente souvent sous l'aspect de gouttelettes.

4° Il y a ordinairement un peu d'acide carbonique dans le liquide distillé, ce qui gêne le titrage.

M. Ch. Ernest Schmitt, emploie l'appareil Boussingault (pour le dosage de l'ammoniaque) comme appareil distillatoire; il ne modifie pas la saponification, mais amène la solution savonneuse à 70 ou 80 centimètres cubes au plus. L'acide sulfurique est remplacé par 10 à 12 centimètres cubes d'acide phosphorique (de 1,45 de densité).

Cet acide n'a pas l'inconvénient d'être entraîné, et l'on peut distiller jusqu'à 60 centimètres cubes sans crainte. On termine la distillation en lavant le serpentin avec 10 centimètres cubes d'alcool réduit en vapeur. Les quantités de liqueur sodique nécessaires à la saturation des acides distillés (pour 2gr,5 de beurre) varient de 13 centimètres cubes à 14cc,03 pour le beurre pur. Pour avoir ces acides volatils exprimés

en acide butyrique et rapportés à 100°, il suffit de multiplier le nombre de centimètres cubes de liqueur alcaline employée par 0,352, ce qui donne des chiffres variant de 4,4 à 4,77.

Mais les variations pour des beurres purs sont beaucoup plus grandes que celles qu'admet l'auteur de ce procédé.

§ 13. — PROCÉDÉ DE M. DUCLAUX.

M. Duclaux a cherché à rendre constants les résultats que donne le dosage des acides gras volatils, et cela en se basant sur ce fait que, si par distillation on n'obtient pas la totalité des acides volatils, il en passe avec un même beurre des quantités égales dans des quantités d'eau égales. M. Duclaux a modifié également le mode de saponification en pratiquant celle-ci en l'absence d'alcool.

Il se forme en effet, quand on introduit ce dissolvant, des petites quantités d'éther butyrique qui se perdent par évaporation. Cet éther butyrique, négligeable quand il s'agit du dosage des acides gras fixes, produit une erreur notable lorsqu'on veut avoir exactement la quantité d'acides volatils. Si elle était la même pour tous les beurres, il n'y aurait pas d'inconvénient à se servir d'alcool dans la recherche des falsifications, puisqu'on agit par comparaison; mais comme elle est variable avec les différents beurres et avec les conditions dans lesquelles on opère, on augmente par son emploi la divergence des résultats.

La saponification se fait plus lentement en l'absence d'alcool, mais elle est cependant assez rapide en opérant de la manière suivante :

On pèse 3gr,5 de beurre dans un petit vase de Bohême taré et on ajoute une solution de potasse à 50 pour 100, de façon à introduire 1gr,5 de potasse par 5 grammes de beurre. Le vase de Bohême est placé sur un bec de gaz brûlant en veilleuse et recouvert d'une toile métallique, et on chauffe après avoir eu soin d'ajouter quelques fragments de ponce pour rendre l'ébullition régulière. On évapore, en agitant de temps en temps avec une petite spatule en platine ou en verre, toute l'eau de dissolution de la potasse; il se produit pendant ce temps un commencement de saponification, la masse devient pâteuse, émulsionnée; on la remue vivement avec la spatule de façon à bien répartir la potasse et on continue à chauffer plus lentement en ayant soin d'ajouter de temps en temps quelques gouttes d'eau pour éviter une surchauffe. Au bout d'une heure, on doit s'assurer que la saponification est complète. Pour cela, on ajoute un peu d'eau, 10 à 15 centimètres cubes, et on agite de façon à ramener à la surface les globules gras non saponifiés. S'il y en a beaucoup, le mélange est louche au lieu d'être transparent; mais s'il y en a peu, il est difficile de l'apercevoir à l'œil nu : on prélève alors avec la spatule un petit fragment gros comme une tête d'épingle dans la partie supérieure du liquide qui est recouverte d'une sorte de membrane et on porte ce fragment sous le microscope, après l'avoir chauffé pour dissoudre le savon. Les globules gras se reconnaissent facilement à leur forme arrondie et à leur aspect très réfringent.

S'il n'y a plus de matière grasse, on dissout dans le verre de Bohême le savon

formé, après avoir fait tomber à son intérieur, au moyen de quelques gouttes d'eau, la parcelle qui a servi à l'essai. Le savon dissous, on le place dans un ballon de 250 centimètres cubes environ; on ajoute la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour rendre acide la liqueur, après la saturation de la potasse, et on complète à 110 centimètres cubes en faisant abstraction des acides gras qui viennent nager à la surface. On peut, si l'on a opéré sur 5gr,5 de beurre, amener au poids de 115 grammes, ce qui correspond à peu près à 110 centimètres cubes de liquide aqueux. On procède alors à la distillation en faisant six ou huit prises égales de 10 centimètres cubes que l'on sature par l'eau de chaux.

Les acides les plus importants sont les acides butyrique et caproïque; l'acide caprylique, très peu soluble dans l'eau, passe presque tout entier dans les deux premières prises et gêne pour le titrage. M. Duclaux l'élimine de la façon suivante : Au lieu de fractionner les prises du liquide de saponification, on recueille 80 centimètres cubes sur les 110 et on les sature en bloc par l'eau de chaux. Cette quantité d'eau de chaux sert à la détermination de la quantité totale d'acide. Le caprylate de chaux est peu soluble dans l'eau, le butyrate et le caproate sont très solubles; on évapore à 30 ou 40 centimètres cubes le liquide saturé par la chaux, on laisse refroidir et on filtre, on lave légèrement à l'eau froide. Le caprylate de chaux est ainsi presque complètement séparé. Dans le liquide filtré on sature la chaux par l'acide tartrique, on laisse le tartrate de chaux se déposer pendant vingt-quatre heures, on décante et on amène à 110 le liquide décanté. On distille alors en faisant huit prises de 10 centimètres cubes que l'on titre par l'eau de chaux.

On obtient ainsi une série croissante (en totalisant chaque fois le chiffre obtenu avec le précédent) A, B, C. . . ., correspondant aux quantités d'acides passées dans les huit premières prises.

L'acide butyrique est passé comme s'il était seul dans chacune de ces prises; soient a, b, c. . . . les nombres qui représentent ces quantités d'acides passés.

L'acide caproïque se comporte de même; soient a', b', c'.... les nombres qui y correspondent. — En appelant x la quantité d'acide butyrique contenue dans les 110 centimètres cubes et y la quantité d'acide caproïque, on aura les équations :

$$
\begin{aligned}
ax + a'y &= A\,(x+y)\\
bx + b'y &= B\,(x+y)\\
cx + c'y &= C\,(x+y)\\
&\text{etc.,}\\
&\text{etc.}
\end{aligned}
$$

8 équations qui permettent de tirer pour $\frac{x}{y}$ des valeurs de la forme

$$\frac{x}{y} = \frac{a - A}{A - a}$$

$$\frac{x}{y} = \frac{b' - B}{B - b},$$

etc.

Ces huit valeurs sont théoriquement identiques, si l'opération a été bien faite, ce qui n'arrive jamais pour deux raisons :

1° Les deux premières prises contiennent encore un peu d'acide caprylique, car l'insolubilité du caprylate de chaux dans l'eau n'est pas absolue;

2° Les deux dernières prises proviennent d'un liquide qui n'est plus une solution d'acides dans l'eau, mais dans une eau contenant en dissolution du tartrate de chaux dont l'influence était nulle quand la quantité d'eau était suffisamment grande, mais qui se sature de plus en plus à mesure que l'on approche de la fin de l'opération.

Les acides en solution dans ce liquide ne se comportent pas comme des acides en solution dans l'eau.

Il reste donc quatre valeurs pour $\frac{x}{y}$ qui sont voisines et dont on peut prendre la moyenne pour valeur du rapport dans le liquide de distillation. Voici comment M. Duclaux explique le calcul des résultats.

Soient N le titre de l'eau de chaux dont on s'est servi, n le nombre de centimètres cubes employés à saturer le produit de la distillation du liquide de saponification, $\frac{nx}{x+y}$ et $\frac{ny}{x+y}$ sont les quantités d'eau de chaux correspondant à l'acide butyrique et à l'acide caproïque, et comme N correspond à $0^{gr},088$ d'acide butyrique et à $0^{gr},116$ d'acide caproïque, on aura pour le poids d'acide butyrique contenu dans le liquide de distillation :

$$\frac{n}{N} \frac{x}{x+y} 0^{gr},088,$$

et pour le poids d'acide caproïque :

$$\frac{n}{N} \frac{y}{x+y} 0^{gr},116.$$

Pour remonter jusqu'au beurre, il suffit de remarquer que dans la distillation des $\frac{8}{11}$ du liquide de saponification il est passé, d'après le tableau A que nous donnons plus loin, 92,5 pour 100 de l'acide butyrique et 98,4 pour 100 de l'acide caproïque. Le poids b d'acide butyrique contenu dans l'échantillon de beurre analysé est donc, en définitive :

$$b = \frac{n}{N} \frac{x}{x+y} \frac{0,088}{92,5},$$

et le poids c d'acide caproïque :

$$c = \frac{n}{N} \frac{y}{x+y} \frac{0,116}{98,4}.$$

En totalisant ces poids d'acides obtenus, on a les acides volatils contenus dans le beurre, l'acide caprylique étant compté en acides butyrique et caproïque, ce qui n'influe pas beaucoup sur les résultats.

Tableau A
indiquant les quantités d'acides qui passent dans chacune des 10 premières prises.

Nos d'ordre	Acide butyrique	Acide caproïque	Acide caprylique
1	17,6	33,5	55,5
2	33,6	59,0	78,0
3	47,5	75,5	91,0
4	60,0	86,0	95,0
5	70,6	92,5	95,0
6	79,5	96,5	96,8
7	86,5	97,5	97,8
8	92,5	98,4	99,0
9	97,0	99,3	99,5
10	100,0	100,0	100,0

Tableau B
indiquant les quantités d'acides qui passent dans 8 prises égales

Nos d'ordre	Acide butyrique	Acide caproïque	Acide caprylique
1	19,0	35,0	56,2
2	36,3	60,0	78,7
3	51,3	76,5	91,9
4	65,0	87,0	94,0
5	76,3	93,5	96,0
6	85,9	97,0	97,8
7	93,5	99,0	99,0
8	100,0	100,0	100,0

En opérant ainsi, M. Duclaux a obtenu des chiffres extrêmes de 4,87 et de 7,54 pour 100 comme total des acides volatils du beurre pur.

L'analyse quantitative que l'on pratique sur les beurres pour y découvrir la margarine ajoutée frauduleusement, peut se borner au dosage en bloc des acides volatils, sans spécifier leur nature. Les proportions relatives d'acide butyrique et d'acide caproïque sont utiles, sans être indispensables.

Nous avons pensé qu'on pouvait modifier l'analyse des beurres en se servant du procédé de M. Duclaux et en calculant tous les acides volatils en acide butyrique. Voici comment on peut opérer :

On saponifie 3 à 5 grammes de beurre en suivant exactement la marche indiquée par M. Duclaux. Lorsque la saponification est terminée, on met les acides gras en liberté par l'acide phosphorique qui, n'étant pas volatil, n'est pas entraîné, et pour diminuer les erreurs et les incertitudes de titrage venant en grande partie de l'acide carbonique contenu dans le liquide saponifié, on abandonne pendant 24 heures les vases contenant les acides gras sous une cloche dans laquelle on a fait le vide et où l'on a placé de la potasse. L'acide carbonique est ainsi éliminé. On amène le volume à environ 100 centimètres cubes avec les eaux de lavage et l'on verse dans un ballon où l'on distille au bain de chlorure de calcium à 110° jusqu'à ce que la distillation ne donne plus de liquide de condensation ; on ajoute 10 centimètres cubes d'eau dans le ballon et l'on continue la distillation, de manière à opérer un lavage.

On obtient ainsi la totalité des acides volatils, qu'on titre par de l'eau de chaux ou mieux par une solution de potasse, après avoir teinté par du tournesol d'orseille sensibilisé, qui permet de saisir le virage avec plus de facilité.

CHAPITRE III

ANALYSE DU FROMAGE

Pour analyser un fromage au point de vue de sa valeur alimentaire, on y dosera l'humidité, la matière grasse, le sucre du lait, la caséine et l'albumine, et les cendres.

Dosage de l'eau. — On pèse 5 grammes de fromage, on les dessèche à l'étuve à 110° jusqu'à ce que le poids ne varie plus. Comme l'eau se dégage difficilement de cette matière pâteuse, on peut au préalable la mélanger à un corps inerte comme le sable ou bien la coaguler au moyen d'un peu d'alcool qui permet d'émietter la masse.

Dosage de la matière grasse. — On épuise 5 grammes de fromage, desséché et divisé, par l'éther de pétrole ou le sulfure de carbone. On recueille la solution de matière grasse dans une capsule tarée, on évapore et on pèse.

Le résidu débarrassé de matière grasse est desséché et pesé. On aura ainsi le poids total de la caséine, de l'albumine, du sucre de lait, des matières minérales et des divers autres composés.

Ce résidu est traité par l'eau et la solution aqueuse est amenée à un volume de 50 centimètres cubes. Sur une partie de ce liquide on dosera l'*acidité* au moyen de l'eau de chaux titrée et l'on exprimera cette acidité en acide lactique. L'autre partie du liquide servira au dosage du *sucre de lait* par la liqueur de Fehling, en opérant comme nous l'avons fait pour le lait.

Caséine et albumine. — On pourrait doser ces substances par différence, en retranchant du poids du résidu obtenu après épuisement par l'éther du pétrole, les poids du sucre de lait et des sels. Il est préférable de faire un dosage d'azote par la méthode de Kjeldahl, en opérant avec l'acide sulfurique normal et en multipliant le taux d'azote par 6,25 pour avoir l'ensemble des matières azotées (caséine et albumine). On pèsera, pour ce dosage, 1 gramme de la matière sèche obtenue dans la détermination de l'humidité, ou mieux encore une quantité équivalente de fromage humide. L'attaque par l'acide sulfurique se fera comme d'habitude dans un ballon que l'on aura soin de prendre assez grand, puisque le mélange a de fortes tendances à mousser.

Mais dans cette détermination on comprend, parmi les substances albuminoïdes, les corps azotés qui ont une constitution très différente, comme les corps amidés, les sels ammoniacaux, etc.

Cendres. — On incinérera après dessiccation 5 grammes de fromage humide. Les cendres du fromage renfermant toujours une certaine proportion de sel marin, si l'on veut y doser le chlore, on opérera au moyen de la solution titrée de nitrate d'argent, avec le chromate de potasse comme indicateur. Le chlore sera calculé en chlorure de sodium.

Falsifications du fromage. — On a rarement affaire à un fromage falsifié. Les additions les plus fréquentes sont les sels alcalins (chlorure de sodium en excès) et le phosphate de chaux, qu'on peut retrouver dans les cendres.

On ajoute quelquefois de la fécule dans les fromages. La présence de ce corps est caractérisée par l'examen au microscope, après avoir enlevé la matière grasse. La fécule se retrouve en faisant bouillir le fromage ainsi épuisé avec de l'eau; l'iode produira avec elle une coloration bleue. On peut se contenter de triturer le fromage avec de l'eau dans un mortier; la présence de l'amidon sera indiquée par la coloration bleue qui se produira avec l'eau iodée. En l'absence de fécule on observe une teinte jaune brun.

Les *matières colorantes* ne constituent une falsification qu'autant qu'elles sont nuisibles. On se sert couramment du rocou et du tournesol pour colorer les fromages de Hollande.

On a aussi signalé sur la croûte des fromages la présence du colcothar et de l'ocre. Pour rechercher ces derniers on gratte la croûte avec un couteau et on traite les râpures par l'acide chlorhydrique. Cette solution chlorhydrique donnera du bleu de Prusse avec le cyanure jaune.

Recherche de l'acide borique. — L'acide borique a été ajouté au fromage pour en faciliter la conservation. On le retrouvera en faisant bouillir du fromage avec de l'eau. On filtrera et le liquide filtré, évaporé presque à siccité, sera additionné d'alcool fort que l'on enflammera; l'acide borique sera caractérisé par la coloration verte de la flamme. On peut encore le transformer en fluorure de bore, en présence de l'hydrogène, d'après le procédé que nous avons indiqué pour la recherche du borax dans la bière.

CHAPITRE IV

ANALYSE DE LA VIANDE, DU SANG, DU SUIF

§ I. — ANALYSE DE LA VIANDE.

L'analyse de la viande n'a pas, dans la pratique, une très grande importance, parce que d'un côté sa composition varie peu et que de l'autre elle est peu sujette à être falsifiée. Le dosage des matières azotées et des corps gras suffit pour déterminer la valeur alimentaire de la viande. En général on effectue le dosage de l'eau, de l'azote, que l'on multiplie par 6,25 pour exprimer le résultat en matières azotées, celui de la matière grasse, des cendres et des matières extractives. Ces dernières sont surtout la créatine, la créatinine, la sarcine, la xanthine, qui se dissolvent dans l'eau et représentent ensemble, au maximum, 0,5 pour 100 de la viande fraîche.

Pour comparer les chairs au point de vue de leur valeur alimentaire, il convient d'y déterminer l'eau, la matière grasse et la substance musculaire proprement dite, formée presque exclusivement de matière azotée. — On commence par broyer l'échantillon sur lequel on veut opérer, de manière à obtenir une pâte homogène : le broyage est obtenu le plus facilement à l'aide de petits broyeurs employés à cet effet dans les ménages.

On prélève 20 grammes sur cette pulpe, on les dessèche à 100° à l'étuve jusqu'à ce que le poids ne varie plus. On a ainsi l'eau contenue dans la matière.

La matière sèche est triturée dans un petit mortier jusqu'à ce qu'elle soit réduite en poudre, puis introduite dans un tube effilé garni d'un tampon d'amiante. On lave le mortier avec de l'éther qu'on verse dans le tube; on bouche de manière à laisser séjourner l'éther sur la matière pendant quelques heures, puis on le laisse écouler et on renouvelle encore 2 fois ce traitement à l'éther; finalement on sort la matière du tube, on la mélange dans un mortier avec un peu de sable de Fontainebleau et on la remet dans le tube, pour l'épuiser une dernière fois par l'éther.

La matière dissoute par l'éther est desséchée à 100° et pesée. On obtient ains la matière grasse.

Pour déterminer les matières azotées, on dosera l'azote par le procédé Kjeldahl,

en opérant sur 2 grammes de viande fraîche et en se servant de l'acide sulfurique normal.

La détermination des cendres se fait en incinérant 10 grammes de viande dans un creuset de platine et chauffant à très basse température. Il se forme d'abord un charbon boursouflé qu'on broie pour achever son incinération.

§ 2. — ANALYSE DU SANG.

Le sang, à la sortie de l'artère, est reçu dans un flacon de 1/2 litre environ, qu'on ne remplit qu'en partie, qu'on bouche immédiatement et qu'on agite vivement pendant quelques minutes, afin de le défibriner. On avait pris au préalable le poids du flacon. On le pèse avec le sang qu'il contient pour obtenir le poids de ce dernier, on jette ensuite sur un petit linge fin, on recueille à part le sang défibriné qui passe et on lave la fibrine restée sur le linge sous un petit filet d'eau jusqu'à ce qu'elle soit devenue incolore, on la met dans une capsule tarée, on la dessèche à 100° et on la pèse après avoir enlevé par l'éther la graisse qu'elle retenait.

Quant au sang défibriné, on commence par prendre sa densité à 15°; on en évapore 20 centimètres cubes pris au moyen d'une pipette jaugée et placés dans une capsule tarée à fond plat, jusqu'à ce que le poids ne varie plus; on a ainsi le poids des matières fixes.

Dans cette matière fixe on peut doser la graisse, en broyant la matière détachée de la capsule dans un petit moulin à poivre, comme ceux qu'on emploie pour la table, et qui permettent de réduire en poudre sans perdre aucune parcelle de matière. On épuise par l'éther et on dose la matière grasse avec les précautions indiquées pour la viande.

D'un autre côté, on a pris 20 centimètres cubes de sang, on les a évaporés également, puis on a incinéré à très basse température au moufle, en ayant eu soin d'empêcher, en retirant la capsule de temps en temps, un boursouflement excessif de la matière; on obtient ainsi la somme des matières minérales. Dans ces matières minérales il convient souvent de doser le fer. Suivant la méthode de M. Boussingault, on verse dans la capsule 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, puis on chauffe au bain de sable jusqu'à ce que les parties colorées par l'oxyde de fer soient dissoutes ou décolorées; on verse le liquide dans un ballon d'essayeur en lavant la capsule à deux reprises, chaque fois avec 2 ou 3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique; on procède alors à la réduction du fer par le zinc pour le ramener à l'état de protoxyde.

Dans ce but, on maintient une légère ébullition et on introduit du fil de zinc par portions d'environ $0^{gr},5$, en attendant après chaque addition, que le fil soit dissous pour en rajouter un autre, et l'on continue jusqu'à ce que le liquide ait perdu la coloration jaune due au perchlorure de fer et que tout le zinc soit dissous. Pendant toute cette opération on a eu soin de maintenir bouché par un bouchon muni d'un tube effilé, afin d'empêcher la rentrée de l'air, puis on verse rapidement la liqueur dans un verre à précipité d'un demi-litre, en lavant le matras d'essayeur avec de l'eau distillée bouillie et refroidie. — On ajoute de l'eau jusqu'à ce que

le verre soit à moitié plein, et on verse immédiatement, à l'aide d'une burette graduée, en agitant constamment avec une baguette, une solution de permanganate de potasse, jusqu'au moment où la liqueur commence à prendre une teinte rosée. On lit le volume de liqueur employée; mais il y a lieu de faire une correction attribuable au zinc employé. — Cette correction s'effectue en dissolvant le même poids de zinc dans la même quantité d'acide chlorhydrique et employant la même quantité d'eau; on ajoute à cette solution le permanganate de potasse nécessaire pour obtenir l'apparition de la teinte rosée et on retranche le second volume du premier; la différence donne le volume de permanganate nécessaire pour oxyder le fer contenu dans le sang. La solution de permanganate a été préparée quelques jours à l'avance; on a dissous 2 grammes de permanganate cristallisé dans 1 litre d'eau. Pour prendre le titre de ce permanganate on dissout dans le matras d'essayeur, au moyen de 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, 50 milligrammes de fer pur[1] et, après la dissolution complète, on titre, comme il est dit précédemment, au moyen de la liqueur de permanganate; on sait ainsi à combien de fer pur correspond un volume donné de permanganate, et le calcul du fer dans le sang s'obtient par une proportion.

Il peut être, dans certaines recherches, important de doser le glucose contenu dans le sang. Comme on admet généralement que le glucose disparaît rapidement dans le sang extrait des vaisseaux, il convient de recueillir directement le sang dans un flacon contenant 200 centimètres cubes d'alcool à 96°; le flacon et l'alcool ont été pesés, on y reçoit environ 100 centimètres cubes de sang et on agite vivement; toute action vitale est ainsi arrêtée par la présence de l'alcool; en prenant de nouveau le poids du flacon, on obtient par la différence avec la première pesée le poids du sang introduit. — La matière coagulée est exprimée dans un petit sac de toile et le liquide qui s'écoule est filtré; on prend une quantité de ce liquide équivalente à la moitié en volume de la somme des volumes d'alcool et de sang: cette quantité correspond à la moitié du sang introduit; on met dans une capsule et on chauffe au bain de sable jusqu'à ce que l'alcool soit complètement chassé; on verse alors dans un ballon d'un demi-litre, en lavant la capsule avec un peu d'eau, et on ajoute 30 centimètres cubes de liqueur de Fehling; on fait bouillir pour obtenir la réduction du cuivre par le glucose, on recueille l'oxyde de cuivre et on détermine le cuivre réduit par le procédé de M. A. Girard. Le poids de cuivre multiplié par 0,569 donne la quantité de glucose contenue dans la moitié de la quantité de sang sur laquelle on avait opéré.

Analyse des gaz du sang. — On peut doser l'oxygène libre ou faiblement combiné, par la méthode de M. Schützenberger au moyen de l'hydrosulfite de soude, méthode semblable à celle que nous avons indiquée pour le dosage de l'oxygène dans les eaux.

On peut encore extraire les gaz du sang sous l'influence du vide et de l'ébullition, les recueillir et les doser par les procédés gazométriques ordinaires.

L'appareil que nous employons à cet effet (fig. 91) se compose d'un flacon por-

1. On peut prendre du fil de fer de carde parfaitement essuyé ou un fer de Suède très pauvre en carbone.

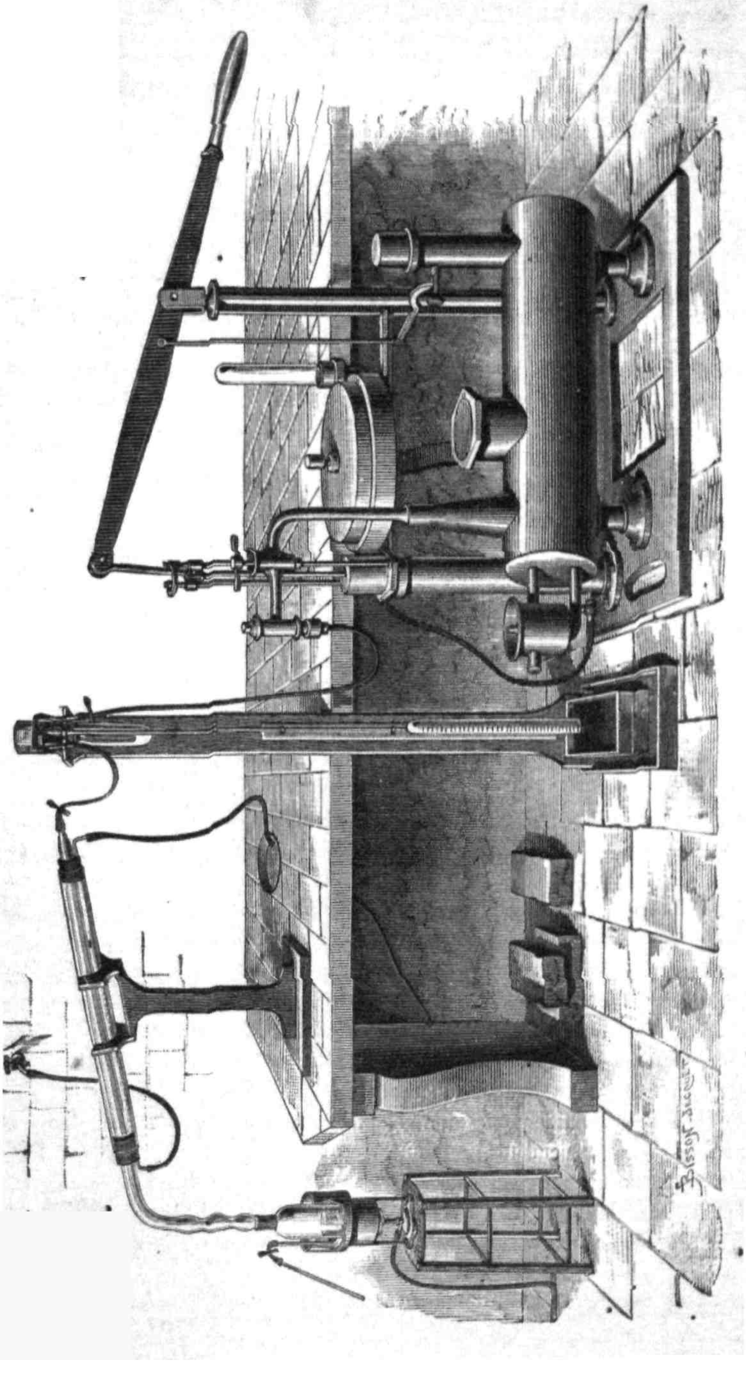


Fig. 91.

tant une tubulure à la partie inférieure, avec un tube muni d'un caoutchouc et d'une pince, par lequel on fait pénétrer le sang. Le flacon est relié par sa tubulure supérieure à un réfrigérant portant des renflements et communiquant avec une trompe à mercure qui est elle-même reliée à une machine pneumatique.

On commence par faire le vide dans tout l'appareil, et on l'active en chauffant le flacon placé au bain-marie et contenant un peu d'eau. Quand le vide est fait, on interrompt la communication entre la machine pneumatique et la trompe, dont on fait alors écouler le mercure pour obtenir un vide parfait.

Le sang pris au sortir de la veine et avant toute coagulation est introduit en quantité mesurée par la tubulure du flacon, qu'on a eu soin de tenir remplie d'eau. Une fois le sang introduit, on fait le vide et on chauffe, en ayant soin de recueillir les gaz dans une cloche graduée remplie de mercure et placée sur le tube de dégagement de la trompe. Par suite de la coagulation, le sang a une forte tendance à mousser; mais en modérant le chauffage et la marche du mercure, et grâce aux renflements que porte le réfrigérant, on évite l'entrée de la mousse dans le tube du réfrigérant.

Quand tout dégagement de gaz a cessé, on mesure le volume des gaz dans la cloche, en faisant les corrections de pression et de température; on absorbe par quelques gouttes de solution de potasse l'acide carbonique et on fait une seconde lecture. L'oxygène est déterminé après son absorption par l'acide pyrogallique ou par un bâton de phosphore.

L'azote reste comme résidu.

§ 3. — PRISE DE TITRE D'UN SUIF.

Les suifs sont constitués par un mélange de graisses concrètes et de graisses liquides en proportions variables, et leur valeur vénale dépend de la proportion de corps gras solides qu'ils renferment; il y a donc intérêt à mesurer cette quantité pour pouvoir calculer la valeur réelle du produit. Voici comment on opère : on introduit dans une capsule en fonte émaillée, de la capacité de 1 litre et demi à 2 litres, 50 grammes du suif à essayer, on chauffe avec un bec de gaz jusqu'au moment où la graisse fondue commence à dégager quelques vapeurs; à ce moment on y introduit rapidement, et en agitant constamment avec une baguette, un mélange fait à l'avance de 25 centimètres cubes d'alcool à 96° et de 40 centimètre cubes d'une solution de soude caustique marquant 36° à l'aréomètre de Baumé, mélange qu'on a obtenu en agitant fortement avec une baguette les deux liquides réunis dans le même verre. Au bout de quelques instants la matière contenue dans la capsule tend à se solidifier; on enlève alors le feu et on ajoute 1 litre d'eau distillée, on fait bouillir pendant 45 minutes en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore, puis on y ajoute de l'acide sulfurique étendu de 2 fois son volume d'eau jusqu'au moment où le liquide a pris une réaction très nettement acide; on continue l'ébullition jusqu'à ce que les grumeaux d'acide gras mis en liberté aient disparu et que ces acides forment à la surface du liquide une couche huileuse transparente; on arrête l'ébullition à ce moment et à l'aide d'un siphon plongeant jusqu'au fond de la capsule on enlève la plus grande partie de l'eau, les dernières

parties d'eau sont enlevées au moyen d'une pipette effilée, puis les acides gras encore liquides sont transvasés dans une petite capsule à fond plat qu'on place à l'étuve ou au bain de sable à une température inférieure à 100°. La matière grasse se rassemble en une huile limpide et les dernières parties d'eau se trouvent dans le fond de la capsule. On décante doucement le liquide huileux dans une petite soucoupe.

Lorsque la graisse est figée on la coupe en petits morceaux et l'on introduit dans un tube à essai ayant à peu près 22 ou 23 millimètres de diamètre et 8 à 9 centimètres de hauteur; le tube est fixé dans un bouchon de liège qui est lui-même placé sur un flacon à large ouverture, comme le représente la figure 92. On commence à chauffer le tube sur un bec de gaz, de manière à obtenir une fusion complète sans cependant élever la température outre mesure.

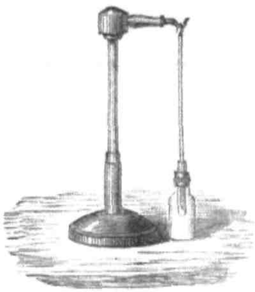


Fig. 92.

Les acides gras étant complètement liquéfiés et le tube étant rempli à moitié, on suspend, de manière à ce que sa boule se trouve au centre du liquide, un thermomètre sensible, divisé en dixièmes de degré, et on replace le tout sur le flacon, qui est destiné, en formant une enveloppe autour du tube, à régulariser le refroidissement. On fixe alors les yeux sur le thermomètre dont on suit la marche descendante; il arrive un moment où, la matière étant sur le point de se solidifier, le thermomètre reste stationnaire pendant quelques moments; on note exactement cette température; puis, par suite de la chaleur latente de solidification, le thermomètre remonte subitement de quelques dixièmes de degré; on note le nouvel arrêt du mercure; on prend la moyenne des deux lectures.

Il est bon de répéter cette opération assez délicate pour avoir un contrôle du chiffre trouvé, puis à l'aide d'un tableau dressé par M. Dalican qui a indiqué cette méthode, on cherche à quelle proportion d'acide concret et d'acide oléique correspond la température de fusion. Ce tableau est calculé de telle sorte qu'on obtienne directement le poids de chacun des deux acides pour 100 parties de suif, 4 pour 100 pour la glycérine et 1 pour 100 pour l'humidité et les impuretés étant préalablement défalqués.

POINTS DE FUSION	QUANTITÉ P. 100 D'ACIDE STÉARIQUE	QUANTITÉ P. 100 D'ACIDE OLÉIQUE	POINTS DE FUSION	QUANTITÉ P. 100 D'ACIDE STÉARIQUE	QUANTITÉ P. 100 D'ACIDE OLÉIQUE
40°	35,15	59,85	45°,5	52,25	42,75
40,5	36,10	58,90	46	53,20	41,80
41	38,00	57,00	46,5	55,10	39,90
41,5	38,95	56,05	47	57,95	37,05
42	39,90	55,10	47,5	58,90	36,10
42,5	42,75	52,25	48	61,75	33,25
43	43,70	51,30	48,5	66,50	28,50
43,5	44,65	50,35	49	71,25	23,75
44	47,50	47,50	49,5	72,20	22,80
44,5	49,40	45,60	50	75,05	19,95
45	51,30	43,70	»	»	»

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

ENGRAIS

CHAPITRE PREMIER

DOSAGE DE LA CHAUX ET DE LA MAGNÉSIE.

§ 1. Analyse d'un plâtre destiné à l'agriculture 1
§ 2. Dosage approximatif de la chaux dans une marne. 2
§ 3. Dosage de la chaux dans un calcaire. — Pierre à chaux, tangues, merls, *faluns, etc.* 3
§ 4. Dosage de la chaux libre dans une chaux destinée au chaulage 4
§ 5. Dosage de la chaux et de la magnésie dans une dolomie. 5

CHAPITRE II

DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

§ 1. Dosage de l'acide phosphorique dans un phosphate de chaux naturel. . . . 7
Remarques générales sur le dosage de l'acide phosphorique 8
Séparation de la chaux dans le dosage de l'acide phosphorique. . . . 10
§ 2. Dosage de l'acide phosphorique des phosphates par la liqueur titrée d'urane (méthode de M. Joulie) 10
Préparation des liqueurs 12
§ 3. Dosage de l'acide phosphorique dans un guano. 12
§ 4. Analyse complète d'un phosphate naturel 12
§ 5. Dosage de l'acide phosphorique sous les trois états dans un superphosphate de chaux 16

§ 6. Analyse d'un superphosphate en présence de la magnésie 17
§ 7. Dosage de la chaux et de l'acide sulfurique dans un superphosphate. . . . 18
§ 8. Dosage des acides libres dans les superphosphates 19
§ 9. *Dosage du fer et de l'alumine, réunis dans un phosphate naturel ou dans un* superphosphate 19
§ 10. Dosage de l'acide phosphorique solubilisé dans les superphosphates et dans les engrais chimiques. — Méthode appliquée par M. Aubin. 19
§ 11. Dosage de l'acide phosphorique dans un phosphate précipité. 21
§ 12. Scories de déphosphoration. 22
§ 13. Dosage de l'acide phosphorique dans un engrais ou un phosphate par le molybdate d'ammoniaque. 22
§ 14. Dosage de l'acide phosphorique dans une marne. 23

CHAPITRE III

DOSAGE DE LA POTASSE.

§ 1. Dosage de la potasse dans un chlorure de potassium (procédé de M. Schlœsing). 25
§ 2. Dosage de la potasse dans un engrais complexe. 27
§ 3. Dosage de la potasse dans les engrais, par la méthode de M. Schlœsing, telle qu'elle est employée par M. Aubin 28
§ 4. Analyse d'un sulfate de potasse 29
§ 5. Dosage de la potasse à l'état de chlorure double de platine et de potassium. — Séparation de la potasse et de la soude 30
§ 6. Dosage de la potasse dans des salins et dans des potasses raffinées, par la méthode au formiate de soude, de MM. Corenwinder et Contamine . . . 31
§ 7. Dosage de la potasse dans un chlorure de potassium (procédé de M. Carnot). 32

CHAPITRE IV

DOSAGE DE L'AZOTE SOUS SES DIFFÉRENTS ÉTATS.

§ 1. Dosage de l'ammoniaque dans un sulfate d'ammoniaque au moyen de l'appareil de M. Schlœsing 34
§ 2. Dosage de l'ammoniaque dans un engrais complexe. 39
§ 3. Dosage de l'acide nitrique dans les nitrates (méthode de M. Schlœsing). . . 40
§ 4. Dosage du nitrate de soude dans un engrais complexe. 42
§ 5. Dosage de l'acide nitrique dans un nitrate de soude (méthode Joulie) . . . 43
§ 6. Dosage de l'azote organique par la chaux sodée dans un engrais riche ne contenant pas de nitrate 45
§ 7. Dosage de l'azote organique dans un engrais pauvre en azote ne contenant pas de nitrate. 47
§ 8. Dosage de l'azote dans des substances peu homogènes et difficiles à pulvériser (procédé de M. Grandeau). 47
§ 9. Dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl. 48
§ 10. Dosage de l'azote sous ses trois états dans un engrais complexe. 51
§ 11. Dosage de l'azote total des engrais (méthode Rufle modifiée par Crispo). . 52

§ 12. Dosage de l'azote en volume. — Méthode de M. Dumas, telle qu'elle est employée au laboratoire de M. Boussingault 53
§ 13. Dosage de l'azote total (procédé de M. Pagnoul) 55

CHAPITRE V

MATIÈRES FERTILISANTES DIVERSES.

§ 1. Analyse d'une écume de défécation 58
§ 2. Cendres et cendres lessivées (charrées) employées comme engrais. 59
§ 3. Poudres d'os et noirs. 60
§ 4. Analyse complète d'un guano naturel. 60
§ 5. Sels bruts de Stassfurt 61
§ 6. Vidanges, engrais flamand, gadoue, etc.. 62
§ 7. Analyse des poudrettes 62
§ 8. Débris animaux (chair, sang, marcs de colle, pains de creton, chiffons de laine, râpures de cornes, rognures de peaux, etc.). 63
§ 9. Tourteaux, résidus de féculerie, touraillons, marcs de pommes et de raisins, etc.. 64
§ 10. Analyse des varechs, goémons, etc. 64
§ 11. Engrais verts. 65
§ 12. Litières (pailles, fanes, tourbe, déchets de laine, feuilles mortes, genêts, etc.) 66
§ 13. Analyse du fumier de ferme. 67
§ 14. Analyse du fumier de mouton. 69
§ 15. *Analyse du purin* 70

CHAPITRE VI

SUBSTANCES DIVERSES.

§ 1. Dosage du chlore dans le sel marin 72
§ 2. Analyse d'un sulfate de cuivre mixte employé au chaulage des blés 73
§ 3. Examen du sulfate de cuivre destiné au traitement du mildew 74
§ 4. Analyse d'un sulfocarbonate 74
§ 5. Sulfure de potassium. 78
§ 6. Essai des soufres employés dans le soufrage des vignes 80
§ 7. Essai du sulfure de carbone 80

CHAPITRE VII

EXAMEN PRÉLIMINAIRE ET ÉCHANTILLONNAGE DES ENGRAIS.

§ 1. Analyse qualitative des engrais. 82
§ 2. Échantillonnage des engrais 84
§ 3. Échantillonnage du fumier de ferme. 85
§ 4. Prise d'échantillon des gadoues ou boues de ville, balayures de rues. . . . 86

CHAPITRE VIII

MÉTHODES D'ANALYSE ADOPTÉES PAR LE COMITÉ CONSULTATIF DES STATIONS AGRONOMIQUES ET DES LABORATOIRES AGRICOLES.

Rapport fait au Comité des stations agronomiques et des laboratoires agricoles par la sous-commission des méthodes analytiques 89
I. Considérations générales 89
II. Examen préliminaire des engrais 92
III. Échantillonnage des engrais 95
IV. Dosage de la potasse 97
V. Dosage de l'azote sous ses divers états. 104
VI. Dosage de l'acide phosphorique sous ses divers états 118

CHAPITRE IX

DÉTERMINATION DU DEGRÉ D'ASSIMILABILITÉ DE DIVERSES MATIÈRES FERTILISANTES . 131

DEUXIÈME PARTIE

TERRES

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE MÉCANIQUE.

§ 1. Méthode de M. Schlœsing 135
§ 2. Méthode de M. Masure. 137
§ 3. Méthode de M. de Gasparin. 138

CHAPITRE II

DOSAGE DES ÉLÉMENTS FERTILISANTS.

§ 1. Dosage de l'acide phosphorique dans une terre. 140
§ 2. Dosage de la potasse dans une terre 142
§ 3. Dosage de la chaux dans la terre. 144
A. Dosage direct de la chaux totale. 144
B. Dosage rapide du calcaire actif dans les terres (procédé de M. de Mondésir). 144

§ 4. Dosage de la magnésie. 150
§ 5. Dosage de l'ammoniaque dans une terre. — Procédé de M. Schlœsing . . . 150
§ 6. Dosage de l'acide nitrique dans la terre. — Procédé de M. Schlœsing. . . . 151
§ 7. Dosage de l'acide nitrique dans une terre. — Méthode de M. Boussingault. . 154
§ 8. Dosage de l'azote dans une terre par la chaux sodée. 157
§ 9. Dosage de l'azote total dans une terre contenant des nitrates. 157
§ 10. Dosage rigoureux de l'azote dans le sol. 159
§ 11. Application de la méthode Kjeldahl au dosage de l'azote organique des terres arables. 164
§ 12. Dosage de l'acide sulfurique dans une terre. 164
§ 13. Dosage des éléments fertilisants dans une terre (méthode employée par M. Aubin). 165
§ 14. Analyse des terres. — Méthode suivie par MM. Risler et Colomb Pradel . . 167
§ 15. Nouvelle méthode d'analyse chimique des terres arables de MM. Aubin et L. Alla 174

CHAPITRE III

RECHERCHE ET DOSAGE DES MATIÈRES DIVERSES.

§ 1. Dosage du carbone. 179
§ 2. Dosage de l'acide humique libre dans une terre acide. 182
§ 3. Analyse du terreau. 182
§ 4. Dosage de la soude dans une terre 183
§ 5. Dosage des chlorures dans une terre 184
§ 6. Dosage du fer dans une terre 185
§ 7. Dosage du manganèse dans une terre. 186
§ 8. Recherche des matières nuisibles à la fertilité du sol 187
§ 9. Recherche du sulfure de carbone dans les sols 187
§ 10. Recherche du ferment nitrique dans les terres 188

CHAPITRE IV

EXAMEN DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES TERRES.

§ 1. Faculté d'absorption des terres pour les principes fertilisants. 192
§ 2. Détermination du pouvoir épurateur d'un sol (méthode Frankland) 193
§ 3. Détermination de la faculté d'imbibition des terres 194
§ 4. Mesure de l'hygroscopicité des terres et de leur aptitude à la dessiccation . 195
§ 5. Cohésion, adhérence et retrait de la terre 196
§ 6. Densité réelle et densité apparente de la terre végétale. 197
§ 7. Mesure de l'absorption de la chaleur par la terre 198
§ 8. Analyse de l'atmosphère du sol. 199

CHAPITRE V

PRÉLÈVEMENT DES ÉCHANTILLONS DE TERRE. 202

TROISIÈME PARTIE

ROCHES

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE DES SILICATES PAR LA VOIE MOYENNE.

§ 1. Méthode de M. H. Sainte-Claire Deville. 205
§ 2. Four de M. Schlœsing, pour calciner à haute température 210

CHAPITRE II

DÉTERMINATION DES ÉLÉMENTS FERTILISANTS.

§ 1. Dosage de l'acide phosphorique. 213
§ 2. Dosage de la chaux. 214
§ 3. Dosage de la potasse 214
§ 4. Attaque des roches par l'acide fluorhydrique. 215

QUATRIÈME PARTIE

CENDRES VÉGÉTALES

ANALYSE COMPLÈTE D'UNE CENDRE VÉGÉTALE

§ 1. Préparation des cendres. 217
§ 2. Dosage de l'acide carbonique en volume 220
§ 3. Dosage de l'acide carbonique en poids. 222
§ 4. Dosage de l'acide sulfurique 223
§ 5. Dosage du chlore. 223
§ 6. Dosage de la silice et de l'acide phosphorique 223
§ 7. Dosage de la chaux et de la magnésie. 224
§ 8. Dosage de la potasse et de la soude 225
§ 9 Dosage du fer et du manganèse. 225

CINQUIÈME PARTIE

EAUX

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE DES EAUX POTABLES.

§ 1. Dosage des sels minéraux 227
§ 2. Recherche et dosage de l'ammoniaque. 228
§ 3. Recherche des nitrates et des nitrites. 229
§ 4. Recherche des matières organiques de l'eau 230
§ 5. Recherche et dosage du fer dans l'eau. 232
§ 6. Recherche qualitative du chlore, du brome et de l'iode dans les eaux . . . 233
§ 7. Dosage rapide de l'oxygène dissous dans l'eau (procédé de MM. Schutzenberger et Gérardin) 236
§ 8. Extraction des gaz de l'eau 238
§ 9. Analyse hydrotimétrique d'une eau potable (méthode de Boutron et Boudet). 239

CHAPITRE II

RECHERCHE DES ORGANISMES MICROSCOPIQUES.

§ 1. Détermination quantitative des organismes inférieurs dans les eaux. . . . 241
§ 2. Emploi de la gélatine comme milieu de culture. 242
§ 3. Recherche qualitative et préparation des organismes de l'eau. 244

CHAPITRE III

ANALYSE DES EAUX D'IRRIGATION, DE DRAINAGE ET D'ÉGOUT.

§ 1. Eaux d'irrigation et eaux de drainage. 247
§ 2. Eaux d'égout. 248

CHAPITRE IV

ANALYSE DES EAUX PLUVIALES.

§ 1. Dosage de l'ammoniaque 250
§ 2. Dosage des nitrates dans les eaux pluviales. 254
§ 3. Dosage des nitrates et des nitrites réunis 261
§ 4. Dosage des nitrites par la méthode de M. Chabrier 262

§ 5. Dosage des chlorures dans les eaux pluviales. 265
§ 6. Dosage des sulfates dans les eaux pluviales. 266
§ 7. Dosage des bases contenues dans les eaux pluviales. 266
§ 8. Recherche de l'alcool dans les eaux. 266

SIXIÈME PARTIE

PRODUITS VÉGÉTAUX ALIMENTAIRES

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE DES GRAINS.

§ 1. Analyse de l'avoine. 273
§ 2. Analyse du maïs et d'autres graines fourragères 277
§ 3. *Emploi de la liqueur de Fehling* 278

CHAPITRE II

ANALYSE DES FOURRAGES.

§ 1. Foin, paille, fourrages verts. 282
§ 2. Procédé suivi *par* Voelcker. 283

CHAPITRE III

ANALYSE DES RACINES ET DES TUBERCULES.

§ 1. Analyse des betteraves fourragères 286
§ 2. Analyse du topinambour 287
§ 3. Analyse des racines fourragères (procédé suivi par Voelcker). 288

CHAPITRE IV

ANALYSE DES FOURRAGES ENSILÉS. 291

CHAPITRE V

ANALYSE DES FARINES.

§ 1. Analyse d'une farine de blé 295
§ 2. Falsifications des farines. 298

CHAPITRE VI

ANALYSE DES FRUITS SUCRÉS.

Analyse du raisin 303

CHAPITRE VII

ANALYSE DES DÉCHETS D'INDUSTRIE.

§ 1. Analyse des tourteaux 306
§ 2. Analyse des drèches, pulpes et marcs 310

CHAPITRE VIII

HUILES.

§ 1. Classification des huiles 311
§ 2. Propriétés communes des huiles 312
§ 3. *Huiles comestibles. — Caractères spécifiques des diverses huiles; réactions* qu'elles donnent par les procédés chimiques 319
1° Huiles non siccatives 319
2° Huiles siccatives 326
§ 4. Huiles d'éclairage ou d'industrie 330
1° Huiles non siccatives 330
2° *Huiles siccatives* 333
3° Huiles animales 336
§ 5. Recherches des falsifications des huiles 337
§ 6. Caractères particuliers des huiles 339
§ 7. Huiles comestibles 340
1° Huiles végétales 340
2° Huiles animales 347
§ 8. Huiles non comestibles 348
1° Huiles végétales 348
2° Huiles animales 349
§ 9. Résines. — Huiles minérales 354
Procédé de séparation des huiles saponifiables de celles qui ne le sont pas. 354
§ 10. Marche à suivre pour reconnaître la pureté d'une huile 355
§ 11. Détermination quantitative 361
§ 12. Degré de certitude par rapport à la détermination qualitative 362
§ 13. Degré de certitude au point de vue de l'évaluation quantitative 363

CHAPITRE IX

ANALYSE DU VIN.

§ 1. Dosage de l'alcool 364
§ 2. Détermination de l'extrait sec 369

§ 3. Analyse des cendres. 370
§ 4. Recherche du plâtrage 371
§ 5. Dosage des acides. 371
§ 6. Dosages de la crème de tartre et de l'acide tartrique libre (procédé de MM. Berthelot et de Fleurieu) 372
§ 7. Dosage du sucre 373
§ 8. Dosage de la glycérine. 374
§ 9. Dosage de l'acide succinique (procédé de M. Pasteur) 375
§ 10. Dosage du tannin 375
§ 11. Détermination du pouvoir colorant et de la nuance des vins. 376
§ 12. Méthodes suivies à la station œnologique de Klosterneubourg (Autriche) et recueillies par M. Kayser 378
§ 13. Recherche des falsifications du vin. 380
§ 14. Falsifications des vins à l'aide de matières colorantes naturelles ou artificielles. 386
Analyse préliminaire 387
Recherche des matières colorantes végétales ou animales 390
Recherche des matières colorantes artificielles de la houille 392
Méthode spectroscopique de MM. Girard et Pabst pour la recherche des matières colorantes dans les vins. 399
Analyse des colorants commerciaux pour vins. 400
§ 15. Réactions générales des principales matières colorantes, d'après M. O. de Witt. 401
A. Matières colorantes rouges 401
B. Matières colorantes jaunes et orangées. 405
C. Matières colorantes bleues 408

CHAPITRE X

BOISSONS FERMENTÉES AUTRES QUE LE VIN.

Bière :

§ 1. Examen du houblon 410
§ 2. Essai de l'orge. 411
§ 3. Examen de la levure 414
§ 4. Essai du malt ou orge germée 414
§ 5. Analyse du moût de bière 416
§ 6. Analyse de la bière. 419
§ 7. Recherche des falsifications de la bière 423

Cidre :

§ 1. Analyse des pommes à cidre. 428
§ 2. Analyse du cidre. 428
§ 3. Recherche des falsifications du cidre 429

Vinaigre 430

SEPTIÈME PARTIE

PRODUITS VÉGÉTAUX INDUSTRIELS

CHAPITRE PREMIER

MATIÈRES PREMIÈRES DES INDUSTRIES AGRICOLES.

§ 1. Analyse d'une betterave à sucre 435
§ 2. Analyse des betteraves porte-graines 440
§ 3. Dosage de la fécule dans les pommes de terre par la densité 441
§ 4. Dosage de la fécule dans la pomme de terre (procédé de M. Maerker). . . . 443
§ 5. Dosage de l'amidon dans les pommes de terre (procédé de M. Aimé Girard). 445
§ 6. Essais des grains destinés à la distillerie et à la féculerie. 447

CHAPITRE II

PRODUITS AGRICOLES ÉLABORÉS.

§ 1. Analyse d'un sucre brut. 449
§ 2. Analyse d'un sirop de fécule 451
§ 3. Analyse d'une mélasse. 451
§ 4. Alcools 451
§ 5. Essai des vinasses 455

CHAPITRE III

FIBRES TEXTILES.

§ 1. Essai chimique. — Action des réactifs. 456
§ 2. Examen au microscope 459
Caractère des fibres animales et des poils 464

CHAPITRE IV

DOSAGE DU TANNIN.

§ 1. Dosage du tannin par filtration sur la peau 466
§ 2. Analyse d'une écorce de chêne. 469
§ 3. Analyse du bois de Quebracho 470
§ 4. Analyse d'un extrait de tannin. 471

§ 5. Détermination par la prise de densité des solutions. 474
§ 6. Dosage du tannin à l'aide du permanganate de potasse (méthode Neubauer et Loëvendal modifiée). 475
§ 7. Dosage du tannin dans les jus végétaux en général 478
§ 8. Absorption du tannin par la peau râpée 479
§ 9. Dosage des matières tanniques ou astringentes dans les vins (procédé de M. Aimé Girard) 480

HUITIÈME PARTIE

RECHERCHES SPÉCIALES DE PRODUITS VÉGÉTAUX

CHAPITRE PREMIER

ÉLÉMENTS DES TISSUS VÉGÉTAUX.

§ 1. Dosage de la cellulose. 485
§ 2. Pectine. 485
§ 3. Pectose 486
§ 4. Acide pectique. 488
§ 5. Dosage des corps pectiques en bloc 488
§ 6. Séparation des *trois formes sous lesquelles on rencontre ordinairement* les corps pectiques 489
§ 7. Gommes. 489

CHAPITRE II

DÉTERMINATION QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES MATIÈRES SUCRÉES.

§ 1. Détermination des sucres en général 492
§ 2. Traitement par le sous-acétate de plomb et l'hydrogène sulfuré. 493
§ 3. Préparation du noir animal lavé 496
§ 4. Dosage du sucre réducteur par la pesée du cuivre (procédé de M. Aimé Girard). 496
§ 5. Détermination et dosage du glucose. 497
§ 6. Recherche du sucre interverti. 499
§ 7. Recherche du maltose. 500
§ 8. Recherche de la sorbine. 500
§ 9. Recherche du sucre de canne 501
1° Détermination de la nature du sucre dans le grain de blé 501
2° Détermination de la nature du sucre dans les tiges de maïs. 503

§ 10. Recherche de la synanthrose 504
Détermination de la nature du sucre contenu dans les grains de seigle avant la maturité 504
§ 11. Recherche et dosage de la synanthrose dans le topinambour. 507
§ 12. Recherche du tréhalose, du mélitose et de leurs analogues 508
§ 13. Séparation des saccharoses et des glucoses par les ferments non inversifs. 509
§ 14. Recherche du lactose ou sucre de lait 511
§ 15. Recherche du galactose, de l'arabinose, etc. 512
§ 16. Recherche qualitative des matières sucrées de la formule $C^{12}H^{14}O^{12}$ (mannite, dulcite, perséite, sorbite). 514
§ 17. Recherche de la pinite, de la quercite, de l'inosite. 519
§ 18. Procédés d'extraction des sucres. 521

NEUVIÈME PARTIE

PRODUITS ANIMAUX ALIMENTAIRES

CHAPITRE PREMIER

LAIT.

§ 1. Densité 525
§ 2. Mesure de la crème. 526
§ 3. Somme des matières fixes (extrait sec) 527
§ 4. Dosage du beurre 528
§ 5. Dosage du sucre de lait. 534
§ 6. Dosage de la caséine, de l'albumine et des cendres. 534
§ 7. Recherches des matières employées à la conservation du lait. 535
§ 8. Recherche des altérations du lait. 536
§ 9. Falsifications du lait 536
§ 10. Examen de la présure 540

CHAPITRE II

BEURRE.

§ 1. Analyse d'un beurre. 543
§ 2. Recherche et détermination des agents conservateurs. 544
§ 3. Recherche des matières colorantes 545
§ 4. Addition de substances diverses. 545
§ 5. Propriétés organoleptiques. 547
§ 6. Propriétés physiques 547

§ 7. Procédés basés sur la saponification. 553
§ 8. Procédé de M. Riche. 554
§ 9. *Procédé Otto Henner, modifié par M. Dalican*. 556
§ 10. Méthode volumétrique 558
§ 11. Titrage direct du beurre par une solution alcoolique de potasse. 565
§ 12. Recherche et dosage des acides gras volatils. 566
§ 13. Procédé de M. Duclaux. 568

CHAPITRE III

ANALYSE DU FROMAGE 572

CHAPITRE IV

ANALYSE DE LA VIANDE, DU SANG, DU SUIF.

§ 1. Analyse de la viande 574
§ 2. Analyse du sang 575
§ 3. Prise de titre d'un suif 578

Imp. Hemmerlé et Cie, rue de Damiette, 2, 4 et 4 bis.